



Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température

Florent Chauveau

► To cite this version:

Florent Chauveau. Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT : 2009BOR13944 . tel-01284145

HAL Id: tel-01284145

<https://theses.hal.science/tel-01284145>

Submitted on 7 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Florent CHAUVEAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température

Soutenue à huis-clos, le : 15 décembre 2009

Après avis de :

Mme A. RINGUEDE
M. M. ZAHID

Chargée de recherche – LECIME, Paris
Ingénieur – EDF-ElfER, Karlsruhe

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. C. DELMAS
Mme R. N. VANNIER
M. F. MAUVY
Mme J. MOUGIN
M. J. C. GRENIER
M. J. M. BASSAT

Directeur de Recherches – ICMCB, Bordeaux
Professeur – UCCS, Lille
Professeur – ICMCB, Bordeaux
Ingénieur-Chercheur – CEA, Grenoble
Directeur de Recherches – ICMCB, Bordeaux
Directeur de Recherches – ICMCB, Bordeaux

Président
Examineur
Examineur
Co-encadrant CEA
Co-Directeur de Thèse
Co-Directeur de Thèse

- 2009 -

Remerciements

Ce manuscrit recueille une partie de mes travaux de thèse qui ont occupé quasiment à plein temps ces 3 années de ma vie. Mais même si c'est mon nom qui apparaît en couverture, ce document n'aurait jamais pu voir le jour sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes que je vais essayer de remercier dans ces quelques lignes.

Avant toutes choses, je me permets de remercier les organismes ayant financé ces travaux : le CEA et le CNRS, ainsi que l'ANR par le programme Pan-H et le projet SEMI-EHT (ANR-05-PANH-019).

En premier lieu, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Claude Delmas, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour m'avoir permis de réaliser la majeure partie de mes travaux au sein de son laboratoire. Je le remercie également d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je suis également reconnaissant à Monsieur Didier Marsacq, Directeur du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et Monsieur Philippe Baclet, Chef du Département des Technologies de l'Hydrogène pour m'avoir permis d'effectuer une partie de mes travaux au CEA Grenoble.

Je tiens à remercier vivement Madame Armelle Ringuedé, Chargée de Recherche au LECIME, ainsi que Monsieur Mohsine Zahid, Docteur Ingénieur à EDF ElFER, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je remercie également Madame Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'ENSCL, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie sincèrement mes deux directeurs de thèse : Messieurs Jean-Claude Grenier et Jean-Marc Bassat pour m'avoir encadré durant ces 3 années, avec l'aide de Madame Julie Mougin et Monsieur Fabrice Mauvy que je remercie également chaleureusement de leur soutien et leur présence, malgré l'éloignement géographique ou autres contraintes.

Je tiens également à remercier tous ceux avec qui j'ai pu travailler ou échanger durant ces 3 ans, que ce soit à l'ICMCB ou au CEA Grenoble. Et pour cela, je tiens notamment à remercier tout les membres du Groupe 1 de l'ICMCB, toutes les personnes des services collectifs, ainsi que tous les membres du LEV du CEA Grenoble, et plus particulièrement ceux qui avec qui j'ai le plus travaillé : Seb, Laetitia, Cécile, Rodolphe, Alain, Jean-Louis, Marie, Karine, Pascal, Benoit, François, Daniela.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Michel Pouchard, pour son enthousiasme scientifique communicatif.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Gilles Gauthier pour m'avoir permis de prendre mes premiers contacts pour cette thèse.

Je remercie aussi en particulier mes collègues successifs de bureau à Bordeaux et Grenoble : Julian, Julien, Hamdi, Cédric, Elisa, Stéphane, Bertrand, Long Châu, Tian et Cécile !

Merci aussi à tous les autres que j'ai eu la chance de croiser durant ces 3 ans : Annelise, Claire, Mireille, Max, Sabine, Olivier S, Charlotte, Sam, Sophie, Emilie, Cathel, David, Laure, Fabien, Isabelle, Alexis, Christophe, Romain, Lionel, Daniel, Joël, Etienne, Franck, Dominique, Gérard, Jérôme, Olivier M, Hervé, Richard, Thibaud, Alexandre, Sébastien R... Et encore beaucoup d'autres !

Je souhaite bon courage et beaucoup de succès aux deux chanceuses : Tiphaine et Aurore qui ont décidé de poursuivre ces travaux.

Et enfin, je tiens tout particulièrement à remercier toute ma famille, mes parents, mes frères et sœurs et surtout Julie pour avoir toujours été là pour moi.

Pour finir, j'ai une pensée toute particulière pour 2 personnes qui ont beaucoup compté pour moi et qui nous ont quittés il y a peu de temps : mon grand-père, Jacques Fougeray ainsi que ma grand-tante, Sr Johanna Coudriou.

Encore un grand merci à tous !

Florent Chauveau

A handwritten signature in black ink, reading 'Florent Chauveau'. The signature is written in a cursive, flowing style with a long horizontal stroke at the end.

Sommaire

Abréviations et acronymes	- 1 -
--	-------

Introduction	- 3 -
---------------------------	-------

Chapitre I : L'hydrogène et ses différents modes de production

I. H₂ : Vecteur énergétique ?	- 7 -
II. Différents modes de production d'H₂	- 9 -
II.1 Production à partir d'hydrocarbures.....	- 9 -
II.1.a Reformage d'hydrocarbures	- 10 -
II.1.b Autres procédés de production à partir d'hydrocarbures	- 11 -
II.2 Technologies basées sur l'utilisation de la biomasse	- 11 -
II.2.a Gazéification de la biomasse.....	- 11 -
II.2.b Procédés "biologiques"	- 12 -
II.3 Production à partir d'eau	- 13 -
II.3.a Electrolyse.....	- 13 -
II.3.b Cycles thermochimiques.....	- 14 -
II.3.c Photo-électrolyse.....	- 15 -
II.4 Comparaison des différentes méthodes de production de l'hydrogène.....	- 15 -
II.4.a Rendements.....	- 15 -
II.4.b Coût de production.....	- 17 -
III. L'électrolyse de l'eau à haute température (EHT)	- 17 -
III.1 Composants d'une cellule d'EHT	- 17 -
III.2 Choix de la température de fonctionnement	- 18 -
III.2.a Thermodynamique de la réaction de dissociation de l'eau.....	- 19 -
III.2.b Différents modes de fonctionnement EHT.....	- 20 -
III.3 Tension de cellule en fonctionnement.....	- 21 -
III.4 Surtensions aux électrodes et pressions partielles d'oxygène associées	- 22 -

III.5	Similitudes et différences entre une cellule de pile à combustible et d'électrolyseur..	- 24 -
III.5.a	<i>Similitudes</i>	- 25 -
III.5.b	<i>Différences</i>	- 25 -
III.6	Technologies dérivées de l'EHT de la vapeur d'eau.....	- 26 -
III.6.a	<i>Electrolyse de l'eau assistée au méthane</i>	- 26 -
III.6.b	<i>Production de syngas</i>	- 27 -
III.7	Couplages de l'EHT	- 27 -
III.8	Projet SEMI-EHT	- 28 -

Chapitre II : Bibliographie : matériaux de cœur de cellule EHT

I.	Historique des travaux sur l'EHT	- 29 -
I.1	Les années 80 : mise en évidence des contraintes technologiques	- 30 -
I.1.a	<i>CEA</i>	- 30 -
I.1.b	<i>Dornier</i>	- 30 -
I.1.c	<i>Citroën</i>	- 32 -
I.1.d	<i>Etudes fondamentales</i>	- 32 -
I.2	Les années 2000 : mise à profit des recherches sur les SOFC	- 32 -
II.	Cahier des charges des matériaux de cœur de cellule d'EHT	- 33 -
II.1	Electrolyte	- 34 -
II.2	Electrodes	- 35 -
II.2.a	<i>Anode (électrode à oxygène)</i>	- 37 -
II.2.b	<i>Cathode (électrode à hydrogène)</i>	- 38 -
III.	Etat de l'art	- 38 -
III.1	Electrolyte	- 39 -
III.2	Anode (électrode à oxygène)	- 40 -
III.3	Cathode (électrode à hydrogène)	- 42 -
III.3.a	<i>Métaux</i>	- 42 -
III.3.b	<i>Cermets à base de nickel</i>	- 43 -
III.3.c	<i>Matériaux à base de $SrTiO_3$</i>	- 44 -
III.3.d	<i>$La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_3$ (LSCM)</i>	- 45 -
IV.	Choix des matériaux de cette étude	- 45 -
IV.1	$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSF) et $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (LSFN)	- 46 -

IV.2	Série de Ruddlesden-Popper	47 -
------	----------------------------------	------

Chapitre III : Matériaux d'anode : synthèses chimiques, caractérisations physico-chimiques et mise en forme

I.	Synthèse chimique	51 -
I.1	Choix de la voie de synthèse	51 -
I.2	Description de la synthèse nitrate-citrate	52 -
II.	Caractérisations physico-chimiques	54 -
II.1	Stœchiométrie en oxygène	54 -
II.1.a	<i>Dosages par oxydoréduction.....</i>	<i>55 -</i>
II.1.b	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG).....</i>	<i>55 -</i>
II.2	Réactivité chimique vis-à-vis de l'électrolyte	63 -
III.	Mise en forme des électrodes	65 -
III.1	Broyage des matériaux après synthèse.....	65 -
III.2	Description des méthodes de dépôt des électrodes	67 -
III.3	Préparation des encres	68 -
III.4	Frittage des électrodes sur l'électrolyte.....	68 -
IV.	Conclusions	69 -

Chapitre IV : Mesures électrochimiques sur demi-cellules sous atmosphère unique

I.	Objectif de cette étude.....	71 -
II.	Description du banc de mesure	72 -
III.	Mesures électrochimiques réalisées	73 -
III.1	Mesures en courant continu.....	73 -
III.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique	74 -
IV.	Principe d'une mesure en trois électrodes	78 -
V.	Géométrie de mesure et corrections	79 -
V.1	Géométrie de l'échantillon et placement de l'électrode de référence	79 -
V.2	Géométries de mesure	81 -

V.3	Elaboration des demi-cellules	82 -
V.4	Corrections dues au montage dans le cas de mesures en "2 électrodes"	82 -
VI.	Etude de l'électrolyte : zircone yttrée.....	83 -
VII.	Mesures réalisées sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$: détermination du protocole d'étude.....	86 -
VII.1	Détermination du temps de stabilisation des échantillons sous courant	86 -
VII.1.a	<i>Stabilisation sous courant constant.....</i>	<i>86 -</i>
VII.1.b	<i>Comparaison entre mesures réalisées sous courant constant et en voltamétrie à balayage</i>	<i>87 -</i>
VII.2	Mesures d'impédance à $i_{dc} = 0$ et identification des contributions d'impédance observées	88 -
VII.3	Détermination de la surtension en fonction de la densité de courant.....	90 -
VIII.	Comparaison des différents matériaux sélectionnés pour cette étude	100 -
VIII.1	Choix des grandeurs de comparaison.....	101 -
VIII.2	Récapitulatif des mesures réalisées pour chacun des échantillons.....	101 -
VIII.3	Résultats et discussion.....	102 -
VIII.3.a	<i>Résistance de polarisation à $i_{dc} = 0$</i>	<i>102 -</i>
VIII.3.b	<i>Densité de courant d'échange.....</i>	<i>103 -</i>
VIII.3.c	<i>Densité de courant en fonction de la surtension de l'électrode de travail -</i>	<i>105 -</i>
VIII.4	Choix des matériaux pour une étude en cellules complètes d'électrolyse	107 -
IX.	Mesures spécifiques réalisées sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.....	108 -
IX.1	Comparaison des polarisations anodique et cathodique.....	108 -
IX.2	Etude du comportement électrochimique de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène	110 -
IX.2.a	<i>Mesures à $i_{dc} = 0$</i>	<i>111 -</i>
IX.2.b	<i>Mesures sous polarisation.....</i>	<i>112 -</i>
X.	Conclusions	115 -

Chapitre V : Mesures en cellules complètes

I.	Description du banc de mesures 3 atmosphères	117 -
II.	Description de la géométrie des cellules	119 -
III.	Protocole d'essai d'une cellule	120 -
IV.	Mesures en configuration "2 électrodes"	123 -
IV.1	Courbes de polarisation.....	123 -

Sommaire

IV.2	Mesures d'impédance complexe sur mono-cellules EHT	- 129 -
IV.2.a	<i>Evolution de l'impédance des cellules en fonction de la température à l'OCV ..</i>	- 129 -
IV.2.b	<i>Evolution de l'impédance des cellules en fonction de la densité de courant</i>	- 136 -
IV.2.c	<i>Evolution de l'impédance des cellules en fonction des atmosphères aux électrodes</i>	- 140 -
V.	Mesures électrochimiques en configuration "3 électrodes"	- 144 -
V.1	Courbes de polarisation des électrodes	- 144 -
V.1.a	<i>Influence de l'atmosphère de la 3^{ème} chambre</i>	- 144 -
V.1.b	<i>Courbes de polarisation : résultats expérimentaux</i>	- 145 -
V.2	Spectroscopie d'impédance complexe	- 149 -
VI.	Conclusions	- 156 -
Conclusion.....		- 159 -
Annexe.....		- 163 -
Références		- 165 -

Abréviations et acronymes

ASR	Area Specific Resistance (Résistance spécifique de surface, $\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Cermet	Matériau céramique à base de céramique et de métal
CGO	Cerium gadolinium oxide (Oxyde de cérium substitué au gadolinium)
CPE	Constant phase element
$D_v(0,5)$	Taille médiane de particules en volume
E_a	Energie d'activation
EHT	Electrolyse Haute Température
LSC	Cobaltite de lanthane substitué au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$)
LSCM	Chromo-manganite de lanthane substitué au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$)
LSF	Ferrite de lanthane substitué au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$)
LSFN	Ferro-nickelate de lanthane substitué au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$)
LSM	Manganite de lanthane substitué au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$)
Ni-YSZ	Cermet de nickel et de zircone stabilisée à l'yttrium
OCV	Open circuit voltage (Tension en circuit ouvert, à $i_{dc} = 0$)
PAC	Pile À Combustible
p_{H_2}	Pression partielle d'hydrogène
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	Pression partielle de vapeur d'eau
p_{O_2}	Pression partielle d'oxygène
R_p	Résistance de polarisation
R_s	Résistance série
SDC	Samarium doped ceria (Oxyde de cérium substitué au samarium)
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Pile à combustible à oxyde solide)
SSZ	Scandia stabilized zirconia (Zircone stabilisée au scandium)
TEC	Thermal Expansion Coefficient (Coefficient d'expansion thermique, K^{-1})
YSZ	Ytria stabilized zirconia (Zircone stabilisée à l'yttrium)

Introduction

Le contexte énergétique actuel oblige à une diversification des sources primaires d'énergie, mais aussi des moyens de la consommer. Ainsi, l'hydrogène est considéré comme un potentiel vecteur énergétique de l'avenir, notamment en raison de la non-émission de CO_2 lors de sa "consommation", contrairement aux hydrocarbures.

Néanmoins, bien qu'abondamment présent dans notre environnement, l'hydrogène ne se trouve jamais à l'état naturel. Il doit donc être produit à partir de divers composés en consommant de l'énergie électrique, thermique ou lumineuse. L'électrolyse de l'eau, associée à une source d'énergie renouvelable permettrait d'obtenir de l'hydrogène "propre" (ou "non-carboné").

L'électrolyse à basse température, technologie déjà développée dans les années 80 ne s'est jamais démocratisée pour des raisons de coûts plus élevés que ceux des procédés conventionnels de production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures.

La politique énergétique française de production d'électricité par voie nucléaire a conduit à développer la filière EHT, électrolyse de la vapeur d'eau à haute température en raison de l'avantage des caractéristiques thermodynamiques de la réaction de dissociation de l'eau et des meilleurs rendements obtenus (*cf.* Chapitre I).

Néanmoins, les deux points pénalisant actuellement le développement de l'électrolyse haute température sont les suivants :

- une durabilité trop limitée des systèmes (vieillissement des matériaux en fonctionnement).
- des densités de courant trop faibles.

Ce dernier point peut être résolu en diminuant la résistance globale du cœur de la cellule d'électrolyse, constituée de deux termes principaux : un premier terme de chute ohmique, majoritairement dû à l'électrolyte et un second dû aux surtensions aux électrodes, en particulier à l'électrode à oxygène. Notre travail porte sur ce dernier point : diminuer la surtension au niveau de l'électrode à oxygène (anode).

De manière générale, les études concernant ce sujet, peu nombreuses, rapportent l'utilisation de matériaux oxydes de structure perovskite.

Depuis de nombreuses années, le groupe "Energie - Hydrogène, Piles à Combustible, Thermoélectriques" de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS) développe des matériaux innovants pour l'application d'électrode à oxygène de piles à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). En partenariat avec le CEA Grenoble (Laboratoire d'Essais et Validation des composants H₂/PAC (LEV)), il a été décidé de mettre à profit ces connaissances pour la recherche de nouveaux matériaux pour cellule d'électrolyseurs de l'eau à haute température, d'autant que ces systèmes comportent de nombreuses similitudes avec les piles SOFC.

Pour ce faire, l'utilisation de matériaux innovants dotés de propriétés de conductivité mixte (électronique et ionique) a été entreprise. Ainsi, huit matériaux de la série de Ruddlesden-Popper (Ln₂NiO_{4+δ}, Ln₄Ni₃O_{10+δ}, avec Ln = La ou Nd, et (La_{0,6}Sr_{0,4})_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-δ}, avec x = 1 ou 0,95 et y = 0 ou 0,2) ont été sélectionnés en raison de leur conductivité ionique importante engendrée par la sur ou sous-stœchiométrie en oxygène que permet d'adapter leurs structures cristallines respectives. Leur synthèse et diverses caractérisations sont décrites au chapitre III.

Au chapitre IV, les propriétés électrochimiques de ces matériaux sont étudiées grâce à un banc de mesures spécialement conçu à l'ICMCB, permettant une étude en demi-cellules symétriques dans des conditions de température, de gaz mais aussi de polarisation aussi proches que possible de celles imposées à l'anode d'un électrolyseur haute température en fonctionnement réel.

Une étude, couplant mesures en géométrie "3 électrodes" et spectroscopie d'impédance électrochimique, a eu pour but de comparer ces matériaux grâce à trois valeurs représentatives de leurs propriétés électrochimiques en fonctionnement :

- résistance de polarisation à $i_{dc} = 0$
- densité de courant d'échange (i_0)
- densité de courant pour une surtension d'électrode donnée

Ces comparaisons ont permis la sélection de quatre matériaux présentant des densités de courant bien plus élevées et des résistances de polarisation bien plus faibles que celles mesurées pour le matériau d'anode actuellement le plus commun : le manganite de lanthane substitué au strontium La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ (LSM).

Ensuite, une étude spécifique sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a eu pour but de mieux comprendre les différences de comportement électrochimique sous polarisation anodique et cathodique ainsi que sous différentes pressions partielles en oxygène de ce matériau.

Les quatre matériaux sélectionnés ont ensuite été déposés sur des demi-cellules commerciales (électrolyte de zircone stabilisée à l'yttrium et électrode à hydrogène de type cermet à base de nickel). Ces mono-cellules ont été étudiées au sein du LEV au CEA Grenoble, sur un banc de mesures dédié à l'EHT. Les résultats obtenus (*cf.* Chapitre V) ont été comparés à ceux mesurés pour une cellule entièrement commerciale comportant le même électrolyte, la même électrode à hydrogène et mettant en jeu une électrode à oxygène optimisée à base de LSM.

Enfin, la dernière partie de ce travail a consisté à déterminer la contribution électrochimique spécifique de ces électrodes à oxygène, au sein des mono-cellules en fonctionnement. A cet effet, des mesures (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été réalisées dans diverses conditions de polarisation et de pression partielle d'oxygène, en utilisant une spécificité intéressante de notre banc de mesure qui permet l'utilisation d'une électrode de référence sous atmosphère contrôlée.

Chapitre I :

L'hydrogène et ses différents modes de production

Après avoir fait un point sur la place de l'hydrogène dans le contexte énergétique actuel ainsi que sur les diverses applications industrielles le mettant en jeu, nous rappellerons les différentes méthodes (commerciales ou en développement) permettant de le produire. Dans la troisième partie de ce chapitre nous traiterons de l'électrolyse haute température (EHT) de la vapeur d'eau, en abordant les considérations thermodynamiques et cinétiques associées. Enfin une dernière partie sera consacrée à la description du projet ANR-PANH "SEMI EHT" auquel était rattaché ce travail.

I. H₂ : Vecteur énergétique ?

Les émissions de CO₂ ont été identifiées comme étant la cause principale du changement climatique actuel [1, 2], émissions dues à la consommation de plus en plus importante de sources d'énergie "fossiles" comme le charbon, le pétrole ou le gaz naturel. Aussi, afin de répondre à cette préoccupation majeure concernant l'émission de gaz à effet de serre, un grand nombre de recherches visent depuis plusieurs années à développer l'utilisation de sources d'énergie permettant de produire moins de CO₂, voire même de stopper cette production. Ces sources d'énergies, renouvelables (solaire, éolien, géothermie, *etc.*) ou non renouvelables (nucléaire, *etc.*), aboutissent dans la plupart des cas à la production d'électricité. Néanmoins, face à une demande en énergie irrégulière à l'échelle d'une journée ou même d'une année, un certain nombre d'entre-elles s'avèrent beaucoup moins flexibles que les technologies actuelles basées sur les sources d'énergie fossiles. Aussi, pour que ces sources d'énergie puissent être utilisées à grande échelle, il est indispensable de développer des moyens performants pour la stocker. Il ressort que le stockage de l'énergie et en particulier celui de l'électricité est devenu un enjeu majeur des recherches actuelles.

Les moyens de stockage d'énergie sont nombreux : batteries, supercapacités, stockage pneumatique ou hydraulique ou bien même par des masses en mouvement [3], *etc.* Ces

diverses technologies permettent le stockage de quantités d'énergie différentes, sur des durées également très variables. Néanmoins, qu'elles soient au stade du développement ou déjà commercialisées, elles permettent d'envisager la substitution des énergies fossiles dans un grand nombre d'applications.

Parmi tous ces moyens, le dihydrogène (H_2 , plus communément nommé hydrogène) est également envisagé pour stocker l'énergie. Il serait alors utilisé comme vecteur énergétique, au même titre que l'électricité [2, 4]. En effet, comme l'électricité et contrairement aux hydrocarbures fossiles, l'hydrogène n'est pas une source primaire d'énergie. Tout comme l'électricité, il peut être produit de diverses manières, celles-ci étant "propres" ou non. L'hydrogène permet de stocker l'énergie de façon chimique. En effet, 1 kg d' H_2 représente une quantité d'énergie de 33,3 kWh (soit 120 MJ). Cette énergie peut être restituée par combustion, comme pour les combustibles fossiles classiques (par exemple dans le moteur à combustion interne équipant la BMW Hydrogen 7). Elle peut également être convertie en électricité par conversion électrochimique au moyen de piles à combustible (PAC). Dans un cas comme dans l'autre, la "consommation" d'hydrogène ne conduit pas au rejet de CO_2 , mais uniquement à la production d'eau.

Néanmoins, étant donné les rendements de conversion et surtout de stockage de l'hydrogène, il n'est pas envisageable que ce dernier puisse supplanter totalement l'électricité comme vecteur énergétique [5, 6]. En effet, si l'on considère un cycle "électrolyse / stockage de l'hydrogène / PAC", le rendement maximum pouvant être atteint actuellement est estimé entre 20 et 25 % [6] alors que les méthodes classiques de stockage de l'électricité permettent des rendements de 75 à 85 % [5]. Toutefois, l'hydrogène possède certains avantages (notamment en termes d'autonomie) qui conduisent à envisager ces deux types de stockage de façon complémentaire.

Actuellement, la proportion d'hydrogène produit à des fins de stockage d'énergie est infime. La plus grande partie de la production mondiale (évaluée à 550-600 milliards Nm^3 [7, 8]) est en effet destinée à une consommation dans seulement trois secteurs de l'industrie chimique : la production d'ammoniac (51 %), les raffineries (36 %) et la production de méthanol (7,5 %) [7]. De plus, 95 % de cet hydrogène est produit sur son site d'utilisation [8], ce qui limite le développement de sa commercialisation à plus grande échelle.

II. Différents modes de production d'H₂

Bien qu'étant le troisième élément le plus abondant à la surface de la terre, l'hydrogène ne s'y présente jamais naturellement sous la forme de dihydrogène (H₂). Il est toujours associé à d'autres atomes pour former divers composés chimiques. Le dihydrogène doit donc être produit à partir de ces derniers en consommant de l'énergie électrique, thermique ou lumineuse. Le dihydrogène est actuellement produit à partir de gaz naturel, de pétrole, de charbon, d'eau et en proportions beaucoup plus faibles, de la biomasse (*cf.* Figure I.1).

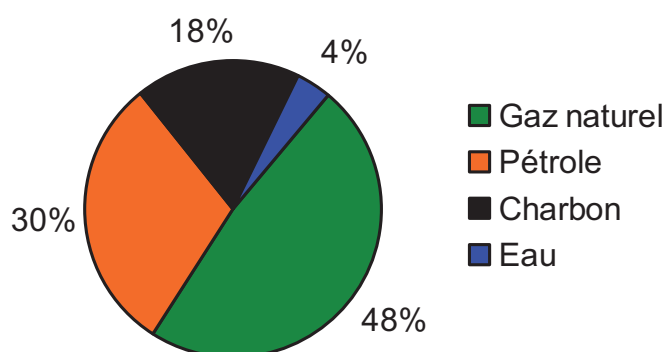


Figure I.1. Ressources naturelles actuellement utilisées pour produire H₂ [9].

Les différentes méthodes de production du dihydrogène peuvent être classées en trois grandes familles en fonction de la nature de la source primaire d'hydrogène qu'elles utilisent : les procédés basés sur l'utilisation d'hydrocarbures, ceux basés sur l'utilisation de la biomasse et enfin ceux utilisant l'eau comme source primaire d'hydrogène [10].

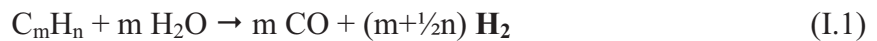
II.1 Production à partir d'hydrocarbures

Actuellement, pour des raisons économiques, la majorité du dihydrogène est produit à partir d'hydrocarbures, et en particulier du méthane. Il existe trois procédés principaux : le reformage par la vapeur d'eau (vaporeformage), l'oxydation partielle et le reformage auto-thermal. Ces trois procédés consistent à convertir un composé riche en hydrogène comme l'essence, l'ammoniac ou le méthanol, en un mélange riche en dihydrogène qui en est ensuite isolé.

II.1.a Reformage d'hydrocarbures

Vaporeformage

Le vaporeformage ou reformage à la vapeur d'eau (*cf.* Réaction (I.1)) est le procédé industrialisé le plus ancien. Il ne nécessite pas l'utilisation de dioxygène. Parmi les trois technologies de reformage, elle est celle nécessitant la plus basse température de fonctionnement ($> 500^{\circ}\text{C}$ pour la plupart des hydrocarbures) et présentant le meilleur rapport H_2/CO .



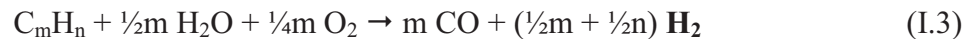
Reformage par oxydation partielle

L'oxydation partielle (*cf.* Réaction (I.2)) est une réaction exothermique qui ne nécessite donc pas d'apport de chaleur une fois la réaction initiée, ni de catalyseur ; elle est donc moins sensible que les deux autres à la présence de sulfures dans le combustible initial. Néanmoins, cette technologie présente un faible rapport H_2/CO ainsi qu'une très haute température de fonctionnement ($1300\text{-}1500^{\circ}\text{C}$).



Reformage auto-thermal

Le reformage auto-thermal (*cf.* Réaction (I.3)) est réalisé à une température inférieure à celle de l'oxydation partielle. Toutefois, il nécessite comme cette dernière l'utilisation de dioxygène et souffre d'une expérience commerciale limitée.



Water gas shift

Bien souvent, de l'eau est mélangée au mélange gazeux obtenu par ces réactions de reformage pour entraîner la réaction de "water gas shift" (*cf.* Réaction (I.4)) et ainsi augmenter la quantité d'hydrogène produit.



II.1.b Autres procédés de production à partir d'hydrocarbures

Il existe également d'autres procédés de production du dihydrogène à partir d'hydrocarbures, néanmoins, ces technologies ne sont pas encore commercialisées pour des raisons économiques ou technologiques. La pyrolyse (*cf.* Réaction (I.5)) est un procédé dans lequel l'hydrocarbure est décomposé en dihydrogène et carbone sous une atmosphère sans oxygène.



Le reformage plasma est un procédé dans lequel l'énergie nécessaire à la réaction de reformage est apportée par un plasma. Ce procédé a l'avantage de ne pas nécessiter de catalyseur. Le reformage en phase aqueuse est un procédé en développement grâce auquel le dihydrogène est produit à partir d'hydrocarbures contenant des atomes d'oxygène. Le reformage (ou crackage) de l'ammoniac (*cf.* Réaction (I.6)) permet d'obtenir du dihydrogène à des températures comprises entre 800 et 900°C et sous de faibles pressions.



L'un des défauts majeurs de la plupart de ces techniques est qu'elles utilisent des catalyseurs qui, en plus de leur prix, ont l'inconvénient d'être sensibles à la présence de soufre, bien souvent présent dans les différents hydrocarbures. Afin d'éviter leur empoisonnement, il est donc nécessaire avant toute production d' H_2 d'éliminer le soufre contenu dans ces hydrocarbures. Cette étape nécessite évidemment une dépense énergétique supplémentaire.

II.2 Technologies basées sur l'utilisation de la biomasse

Le terme de biomasse ici utilisé désigne les composés organiques "renouvelables" ne provenant pas du pétrole ou d'autres hydrocarbures fossiles. Ce terme regroupe donc de nombreux composés, en particulier les déchets organiques provenant de l'agriculture ou de la consommation humaine. Ici, seuls deux types de production du dihydrogène à partir de la biomasse seront décrits : la gazéification et les productions dites "biologiques".

II.2.a Gazéification de la biomasse

La gazéification de la biomasse est un procédé mature utilisé de façon très répandue dans différents domaines. Ce procédé basé sur le principe de l'oxydation partielle mène à

l'obtention d'un mélange contenant du dihydrogène, du méthane, du monoxyde et du dioxyde de carbone ainsi que du diazote. L'addition d'eau et d'oxygène lors de la gazéification mène à la production de "syngas" (mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone, également valorisable d'un point de vue énergétique).

II.2.b Procédés "biologiques"

Ces procédés mettent en jeu des organismes vivants qui dégradent des matières organiques (biomasse) en dihydrogène. Il existe deux types principaux de procédés "biologiques" : un premier basé sur la photolyse et un second basé sur la fermentation.

Photolyse biologique

La photosynthèse utilise l'énergie solaire pour convertir le dioxyde de carbone et l'eau en glucides et en dioxygène. Pour certains organismes, un excès d'énergie lumineuse se traduit par la production de dihydrogène par photolyse directe de l'eau. Une telle réaction peut être obtenue soit avec des bactéries, soit avec des algues.

Dark fermentation (ou fermentation en milieu sombre)

Ce type de fermentation a lieu en l'absence de lumière, d'où son nom de "dark fermentation". Elle est produite par des bactéries anaérobies (plus rarement à partir d'algues) introduites dans un mélange riche en glucides, en absence de lumière. Les procédés de fermentation nécessitent un apport en biomasse en grande quantité, qui doit donc être peu coûteuse. De plus, ces procédés nécessitent des matières premières totalement biodégradables. Les composés répondant le mieux à cette dernière exigence sont les sucres simples comme le glucose ou le lactose, néanmoins, ils sont relativement chers et ne sont actuellement disponibles qu'en quantité limitée. D'autres sources sont donc envisagées comme les déchets des industries agroalimentaire ou papetière, disponibles en quantité suffisante, mais qui nécessitent un traitement préalable.

Autres procédés biologiques

La photolyse biologique et la fermentation sont les deux procédés biologiques les plus étudiés en ce qui concerne la production de dihydrogène. Il en existe néanmoins d'autres : la photo-fermentation (procédé de fermentation nécessitant la lumière du soleil), l'électrolyse

microbiologique (procédé associant des micro-organismes à un système électrochimique) et une variante biologique de "water-gas-shift" (production d'H₂ et CO₂ à partir d'H₂O et CO par des bactéries). Il faut enfin noter que les meilleurs rendements ont été obtenus en associant plusieurs de ces procédés biologiques en procédés multi-étapes.

II.3 Production à partir d'eau

La production d'H₂ à partir d'H₂O a l'avantage, contrairement aux méthodes décrites précédemment, de ne pas produire de CO ou de CO₂ comme sous-produits de réaction. Les différents procédés de production d'H₂ à partir d'H₂O ont tous la même réaction bilan :



Cette réaction endothermique nécessite donc un apport en énergie. Les différents procédés basés sur cette réaction sont classés en fonction de la source d'énergie primaire utilisée. Si cette source d'énergie est renouvelable, il est alors possible de parler d'hydrogène "propre" [11].

II.3.a Electrolyse

L'électrolyse a pour source d'énergie l'électricité. Différents types d'électrolyseurs existent. Ces derniers diffèrent dans leur température de fonctionnement mais aussi dans les matériaux utilisés pour les concevoir.

Le principe général d'un électrolyseur repose sur l'utilisation d'un assemblage anode / électrolyte / cathode qui, soumis à un courant électrique, permet la dissociation de la molécule d'eau en électrons et en ion(s). Une fois recombinaison entre eux, ces derniers permettent d'obtenir le dihydrogène selon la réaction bilan (I.7).

Electrolyse alcaline

Un électrolyseur alcalin est composé de deux électrodes métalliques (généralement en nickel) séparées par un électrolyte aqueux composé d'environ 30 % en masse de KOH ou NaOH. La plupart des électrolyseurs alcalins commerciaux fonctionnent à des températures comprises entre 70 et 80°C à pression atmosphérique. Certaines études reportent également un

fonctionnement à plus haute température (200°C) permettant ainsi d'atteindre des densités de courant plus importantes [12]. Néanmoins, ce procédé est pénalisé par un vieillissement prononcé des matériaux par corrosion, en raison de la présence de bases fortes dans l'électrolyte. Cette corrosion est d'autant plus importante que la température est élevée et restreint le nombre de matériaux pouvant être utilisés dans la conception de ce type d'électrolyseur.

Electrolyse membranaire

La technologie PEM (Proton Exchange Membrane) repose sur l'utilisation comme électrolyte d'une membrane polymère conductrice protonique (généralement du Nafion[®]), associée à des électrodes de graphites dans lesquelles est dispersé un catalyseur (platine, iridium, ruthénium ou rhodium). Ce procédé fonctionne à des températures typiquement comprises entre 70 et 80°C.

Electrolyse haute température (EHT)

Cette technologie a l'avantage, contrairement aux deux technologies d'électrolyse décrites précédemment de pouvoir utiliser une part d'énergie thermique pour réaliser la réaction de dissociation de l'eau (*cf.* Réaction (I.7)). Il est donc envisagé de coupler cette technologie à des sources de chaleur comme la géothermie, le solaire, les incinérateurs d'ordures ménagères ou les centrales nucléaires.

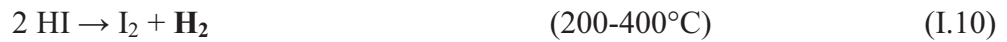
Une description plus approfondie de ce procédé est présentée en partie III de ce chapitre.

II.3.b Cycles thermochimiques

La décomposition thermique (ou thermolyse) de l'eau en H₂ et O₂ se produit à 2500°C. En utilisant les cycles thermochimiques, il est possible de diminuer de façon très importante cette température. Néanmoins, ceux-ci requièrent également l'utilisation de fortes pressions. Un cycle thermochimique peut être défini comme une succession de plusieurs réactions chimiques formant un cycle fermé à l'entrée duquel est introduit H₂O et à la sortie duquel est obtenu H₂ (et O₂). Pour qu'un cycle thermochimique soit intéressant, il faut qu'il soit composé d'un nombre limité d'étapes, chacune doit avoir une cinétique rapide et tous les produits de réaction autres que H₂ et O₂ doivent pouvoir être recyclés de manière simple.

Actuellement, peu de cycles répondent de façon acceptable à tous ces critères. Parmi eux, le cycle iode-soufre [13] a fait l'objet de nombreuses études car il ne met en jeu que des liquides et des gaz.

Cycle iode - soufre [13] :



Néanmoins, ce procédé n'est toujours pas compétitif vis-à-vis des autres technologies de production d'hydrogène, en termes de rendement et de coût. De plus, tous ces cycles mettent en jeu des composés corrosifs. La combinaison des hautes températures, des fortes pressions et de la corrosion entraîne la nécessité de développer de nouveaux matériaux afin de concevoir les réacteurs.

II.3.c Photo-électrolyse

La photo-électrolyse utilise la lumière du soleil ainsi que des matériaux semi-conducteurs similaires à ceux utilisés dans les procédés photovoltaïques pour décomposer l'eau en H_2 et O_2 . Comme dans le cas de capteurs photovoltaïques, les photons créent des paires électron-trou, qui décomposent la molécule d'eau. Néanmoins cette technologie ne présente actuellement que de faibles rendements face à ceux affichés par les autres procédés.

II.4 Comparaison des différentes méthodes de production de l'hydrogène

Les différentes méthodes de production de l'hydrogène présentées précédemment peuvent être comparées en termes de rendement et de coût d'exploitation pour les technologies déjà commercialisées.

II.4.a Rendements

Les rendements ainsi que le stade de "maturité commerciale" actuel des différentes méthodes de production d'hydrogène sont reportées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Récapitulatif des différentes technologies de production du dihydrogène, rendements énergétiques et stades de "maturité commerciale" [10, 12].

Procédé	Source d'hydrogène	Rendement		Maturité
		Ref [10]	Ref [12]	
Vaporeformage	Hydrocarbures	70-85 % ^a	60-85 %	Commercial
Oxydation partielle	Hydrocarbures	60-75 % ^a	60-85 %	Commercial
Reformage auto-thermal	Hydrocarbures	60-75 % ^a	60-85 %	Court terme
Reformage plasma	Hydrocarbures	9-85 % ^{b, *}	NC	Long terme
Reformage en phase aqueuse	Carbohydrates	35-55 % ^a	NC	Moyen terme
Reformage de l'ammoniac	Ammoniac	NC	NC	Court terme
Gazéification de la biomasse	Biomasse	35-50 % ^a	NC	Commercial
Photolyse biologique	Eau	0,5 % ^{c, *}	NC	Long terme
Fermentation	Biomasse	60-80 % ^d	NC	Long terme
Photo-fermentation	Biomasse	0,1 % ^{c, *}	NC	Long terme
Electrolyse microbiologique	Biomasse	78 % ^e	NC	Long terme
Electrolyse alcaline	Eau	50-60 % ^f	NC	Commercial
Electrolyseur membranaire	Eau	55-70 % ^f	NC	Court terme
EHT	Eau	40-60 % ^g	> 95 %	Moyen terme
Cycles thermochimiques	Eau	NC	30-40 %	Long terme
Photo-électrolyse	Eau	12,4 % ^c	~10 %	Long terme

NC : non communiqué

^a Calculé à partir de la plus haute température de chauffage

^b Calculé en tenant compte de l'énergie électrique nécessaire à la formation du plasma

^c Calculé à partir de l'énergie solaire fournie

^d Pourcentage de 4 mole d'H₂ par mole de glucose

^e Energie totale comprenant la tension appliquée et l'énergie apportée au substrat

^f Plus faible valeur de chaleur obtenue avec le dihydrogène produit divisée par la quantité d'électricité utilisée

^g Le rendement de l'électrolyse haute température dépend de la température de fonctionnement. Cette valeur comprend l'énergie thermique apportée au système. Si cette énergie thermique est négligée, les rendements reportés atteignent 90 %

* N'inclut pas la purification du dihydrogène

II.4.b Coût de production

Le coût de production d'1 kg d' H_2 grâce aux différentes technologies commerciales varie entre 1 et 3 €. L'électrolyse basse température (alcaline ou PEM) permet d'atteindre des coûts de l'ordre de 3 €/kg d' H_2 .

En ce qui concerne l'EHT, les premières évaluations technico-économiques annoncent un prix du kilogramme d' H_2 produit en dessous de 2 €, ce qui le rend compétitif par rapport à l'électrolyse traditionnelle mais aussi certainement sur le long terme par rapport aux procédés de reformage d'hydrocarbures, en tenant compte de la hausse du prix des matières premières et/ou d'une possible écotaxe.

III. L'électrolyse de l'eau à haute température (EHT)

L'électrolyse de l'eau à haute température (EHT) est un procédé électrochimique de dissociation de l'eau en H_2 et O_2 , développé à partir des années 1970, se basant sur l'utilisation de matériaux céramiques (*cf.* Chapitre II) et fonctionnant à des températures comprises entre 600 et 1000°C, selon les technologies utilisées. Contrairement aux systèmes d'électrolyse basse température, un électrolyseur haute température ne met pas en jeu de liquides, mais uniquement des éléments solides et ne souffre donc pas de problèmes d'évaporation.

III.1 Composants d'une cellule d'EHT

Le cœur d'un électrolyseur haute température est la cellule électrochimique, lieu de la réaction d'électrolyse. Cette cellule est constituée de trois composants dont l'assemblage est schématisé à la figure I.2. L'électrolyte, matériau conducteur purement ionique, est intercalé entre les deux électrodes où ont lieu les demi-réactions électrochimiques.

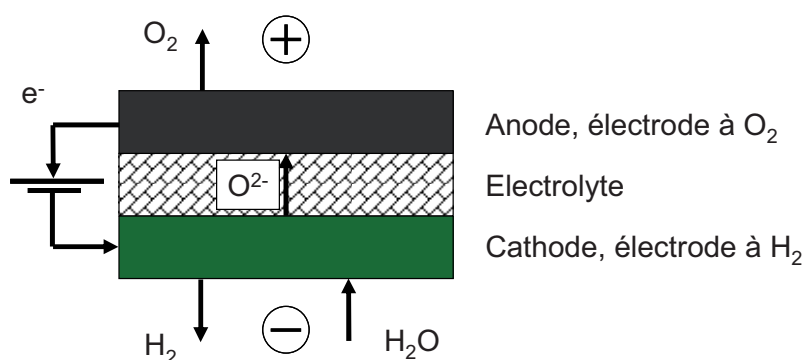


Figure I.2. Schéma d'une cellule d'électrolyse haute température.

L'eau est introduite sous forme vapeur du côté cathodique de la cellule. A cette électrode, polarisée négativement, a lieu la demi-réaction de réduction de l'eau :



Les ions O^{2-} alors créés migrent à travers l'électrolyte jusqu'à l'anode, polarisée positivement, où ils subissent une oxydation en O_2 :



La réaction bilan de ces deux demi-réactions est donc bien la réaction de dissociation de l'eau en H_2 et O_2 :



Au sein d'un électrolyseur complet, cette cellule d'électrolyse est comprise entre deux plaques métalliques (interconnecteurs) qui permettent à la fois le collectage du courant, la distribution et l'évacuation des gaz. Des empilements plus complexes (stacks) sont ensuite obtenus en associant plusieurs fois cet assemblage (cellule et interconnecteur) afin d'obtenir des surfaces de réaction plus importantes et ainsi produire plus d'hydrogène. L'étanchéité de ces assemblages est obtenue grâce à l'utilisation de verres ou de métaux.

III.2 Choix de la température de fonctionnement

Le choix de la température de fonctionnement doit prendre en compte un certain nombre de paramètres, comme la thermodynamique de la réaction (à l'équilibre), le choix des conditions de fonctionnement (hors équilibre) mais aussi les caractéristiques physico-chimiques des éléments constituant l'électrolyseur, et en particulier le cœur de cellule (*cf.* Chapitre II).

III.2.a Thermodynamique de la réaction de dissociation de l'eau

L'énergie totale nécessaire à la réaction de dissociation de l'eau (*cf.* Réaction (I.14)) peut être écrite, comme toute autre réaction chimique, sous la forme suivante :

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T \times \Delta S(T) \quad (\text{I.15})$$

Dans cette relation, T représente la température absolue, ΔH , ΔG et ΔS sont respectivement l'enthalpie, l'enthalpie libre et l'entropie de la réaction.

L'enthalpie libre ΔG représente le travail minimum à fournir pour dissocier la molécule d'eau. Dans le cas de l'électrolyse, il est apporté sous forme électrique. $T\Delta S$ représente la différence entre l'énergie totale nécessaire et l'énergie électrique minimum à fournir au système. Cette énergie peut être apportée au système sous forme électrique, mais également sous forme de chaleur. Dans le cas de l'électrolyse basse température (alcaline et PEM), cette quantité d'énergie est totalement apportée sous forme électrique, alors que dans le cas de l'EHT, cette énergie peut être apportée en totalité sous forme de chaleur.

En outre, ΔH , ΔG et ΔS dépendent de la température de réaction comme cela est présenté à la figure I.3. Les valeurs reportées dans cette figure ont été calculées à partir des données thermodynamiques, pour une pression de 1 atm [14].

La quantité totale d'énergie nécessaire à la réaction (ΔH) présente une discontinuité importante entre la phase liquide et la phase gazeuse. Cette quantité d'énergie est inférieure lorsque la réaction est réalisée avec de l'eau sous forme de vapeur (la différence correspondant à l'énergie nécessaire à la vaporisation de l'eau). Sous phase gazeuse, ΔH présente une valeur quasiment constante due au fait que ΔG diminue lorsque la température augmente, alors que $T\Delta S$ croît progressivement. L'énergie sous forme thermique "coûtant" moins cher que sous la forme d'électricité, il est donc plus avantageux de travailler à haute température.

Enfin, en considérant un rendement faradique de 100 %, la quantité d'énergie en J/mol peut être convertie en tension par la relation (I.16), où z est le nombre d'électrons échangés (ici $z = 2$) et F est le nombre de Faraday.

$$Tension (V) = \frac{Energie (J/mol)}{z \times F} \quad (I.16)$$

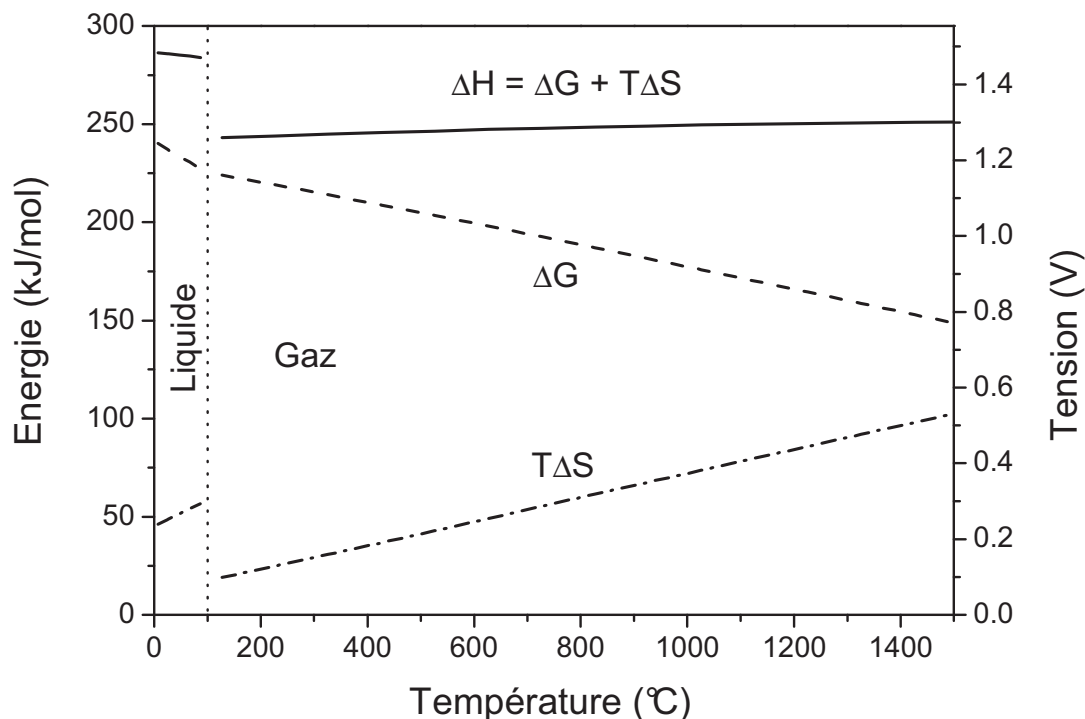


Figure I.3. Enthalpie (ΔH), enthalpie libre (ΔG) et entropie ($T\Delta S$) associées à la réaction de dissociation de l'eau, en fonction de la température [14].

III.2.b Différents modes de fonctionnement EHT

Comme indiqué précédemment, la quantité d'énergie $T\Delta S$ peut être apportée soit sous forme de chaleur, soit sous forme d'électricité. En fonction de la proportion d'énergie apportée sous forme de chaleur, et donc de la tension imposée au système, différents modes de fonctionnement sont distingués.

Si la tension imposée est égale à l'énergie totale nécessaire à la réaction (ΔH), soit approximativement 1,3 V, alors aucune source de chaleur n'est requise. C'est pourquoi cette tension est nommée thermo-neutre. Si la tension imposée est inférieure à cette tension thermo-neutre, le fonctionnement est dit endothermique et nécessite donc un apport en chaleur. Si, au

contraire, la tension imposée est supérieure à la tension thermo-neutre, le fonctionnement est dit exothermique [15].

D'une manière plus générale, si le fonctionnement de l'électrolyseur nécessite un apport de chaleur, le fonctionnement est dit allothermique. Si le fonctionnement ne nécessite pas d'apport de chaleur (en tenant compte des pertes thermiques du système global, ce qui équivaut pour l'électrolyseur à un fonctionnement légèrement exothermique), le fonctionnement alors dit autothermique [15].

III.3 Tension de cellule en fonctionnement

Lorsqu'aucun courant électrique n'est appliqué à la cellule, la tension mesurée à ses bornes est appelée "tension en circuit ouvert" (ou tension à l'abandon), ou bien en anglais : open circuit voltage (OCV). La valeur de cette tension dépend des gaz auxquels sont soumises les électrodes et plus précisément de la pression partielle d'oxygène de part et d'autre de l'électrolyte. Cette tension peut être calculée par la loi de Nernst :

$$E_{Nernst} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{anode}}{p_{O_2}^{cathode}} \right) \quad (I.17)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, z est le nombre d'électrons échangés par molécule de réactif (ici $z = 4$ pour une molécule de O_2) et F est la constante de Faraday.

Lors de son fonctionnement, une cellule d'EHT est soumise à un courant extérieur ($I < 0$, par convention). La tension aux bornes de la cellule augmente lorsque la valeur absolue du courant augmente et peut alors s'écrire sous la forme :

$$E_{Cellule} = E_{Nernst} - R \times I + \eta (+) - \eta (-) \quad (I.18)$$

Le terme $R \times I$ représente la chute ohmique à travers l'électrolyte et les électrodes (R représente la résistance totale de la cellule), $\eta (+)$ (> 0) et $\eta (-)$ (< 0) représentent respectivement les surtensions au pôle (+) (électrode à oxygène) et au pôle (-) (électrode à hydrogène). L'évolution de ces différentes contributions sous courant est schématisée à la figure I.4.

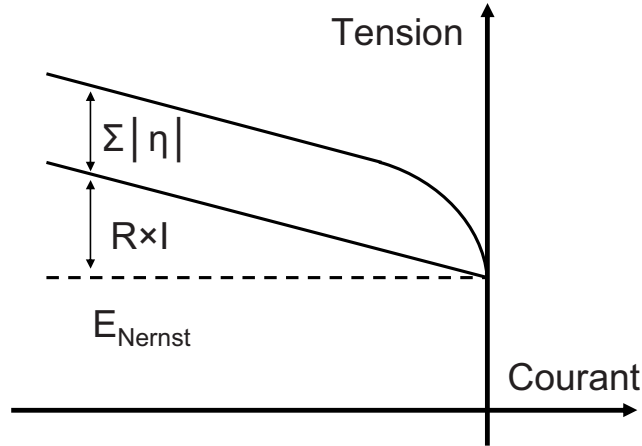


Figure I.4. Représentation schématique des différentes contributions à la tension d'une cellule soumise à une polarisation EHT.

Afin d'augmenter le rendement de l'EHT il faut, pour une densité de courant donnée, diminuer au maximum cette tension de cellule ($E_{Cellule}$), c'est-à-dire réduire les termes de chute ohmique et de surtension.

D'un point de vue cinétique, un fonctionnement à haute température est donc préférable. En effet, plus la température est élevée, plus la résistance de la cellule diminue, ce qui réduit la chute ohmique. De plus, une augmentation de température entraîne une augmentation de l'activité catalytique des électrodes et donc une amélioration de la cinétique des réactions aux électrodes, ce qui a pour conséquence de diminuer la valeur absolue des surtensions.

III.4 Surtensions aux électrodes et pressions partielles d'oxygène associées

Bien que la loi de Nernst ne soit valable que dans des conditions d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire à $I = 0$, nous avons choisi d'utiliser cette relation afin d'estimer la valeur de la pression partielle d'oxygène locale $p_{O_2}^*$ (à la surface de l'électrode) lorsqu'un courant extérieur est appliqué à la cellule. On obtient alors les deux relations suivantes au pôle (+) et au pôle (-) :

$$\eta (+) = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{*a}(I)}{p_{O_2}^a(I=0)} \right) \quad (I.19)$$

$$\eta (-) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{*c}(I)}{p_{O_2}^c(I=0)} \right) \quad (I.20)$$

La figure I.5 représente de façon schématique l'évolution des surtensions des deux électrodes à l'équilibre et lors du fonctionnement de la cellule en mode électrolyse. La correspondance entre la tension d'électrode et la $p_{O_2}^*$ locale est reportée en double abscisse.

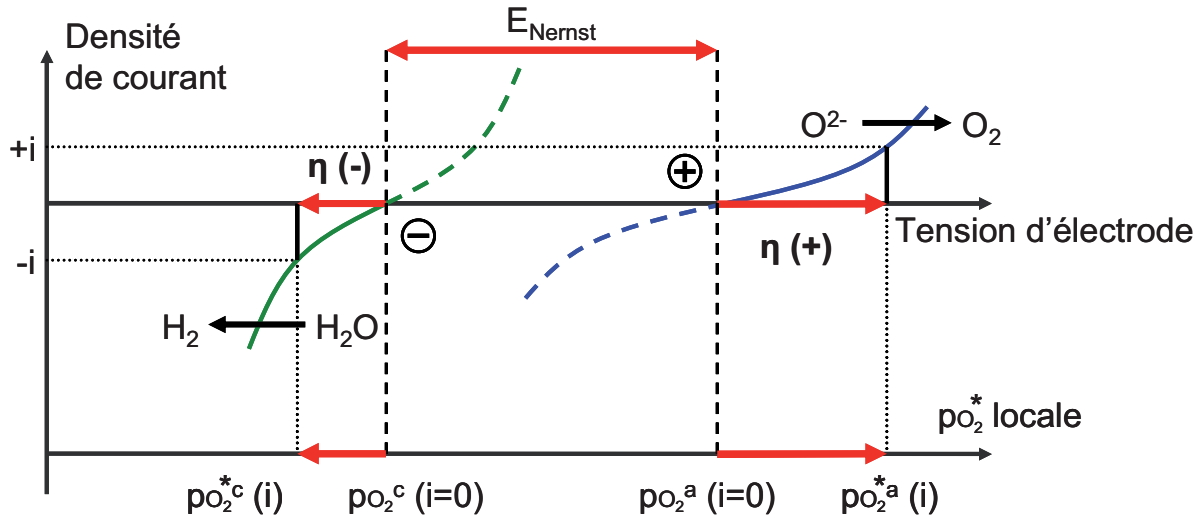


Figure I.5. Représentation schématique des surtensions aux électrodes d'un électrolyseur.

Dans la suite de ce travail, la relation (I.19) a été utilisée pour estimer les valeurs des $p_{O_2}^*$ locales au niveau de l'électrode à oxygène à la fois sous polarisation anodique (fonctionnement EHT), mais également lors de polarisations cathodiques (fonctionnement SOFC). Les valeurs obtenues pour différentes températures comprises entre 600 et 900°C pour une électrode sous flux d'air ($p_{O_2} = 0,21$ atm) sont reportées à la figure I.6.

Comme cela a déjà été mentionné, l'équation de Nernst n'est valable qu'à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas le cas sous courant. Les valeurs reportées à la figure I.6 ne sont donc qu'indicatives.

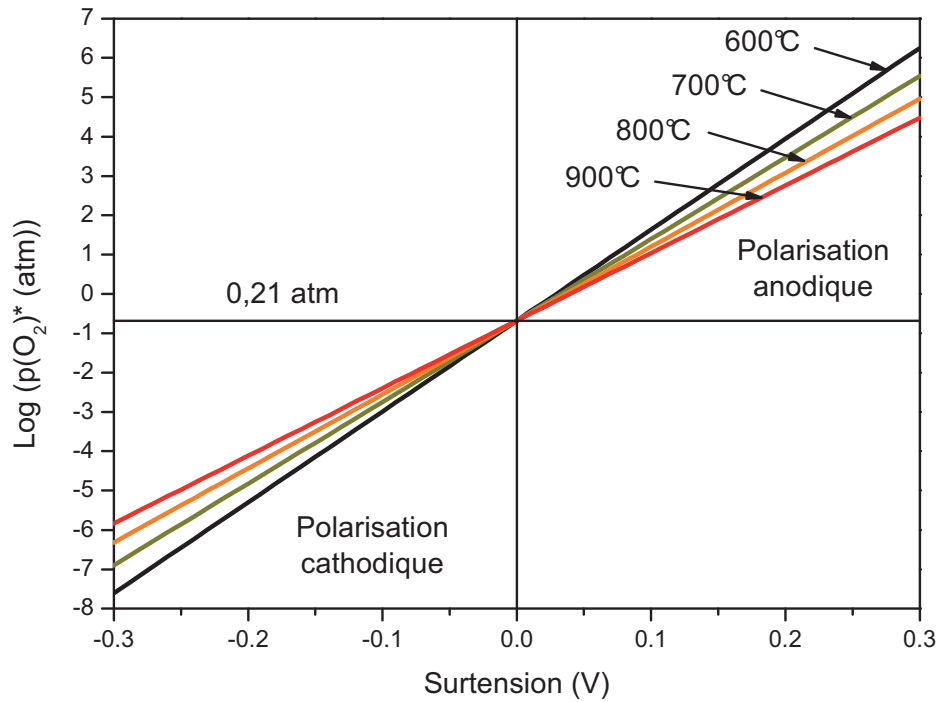


Figure I.6. Pressions partielles d'oxygène d'une électrode à oxygène sous air et sous polarisation en considérant la loi de Nernst.

Au vu de ces résultats, une constatation évidente est qu'une polarisation cathodique diminue la $p_{O_2}^*$ locale au niveau de l'électrode à oxygène, alors qu'une polarisation anodique l'augmente.

De plus, pour une même surtension (anodique ou cathodique), plus la température de réaction diminue, plus l'écart à la pression partielle d'équilibre est important. Or, cet effet est d'autant plus prononcé que, pour des raisons cinétiques, une même électrode présentera à basse température une surtension plus importante qu'à haute température pour une même densité de courant.

III.5 Similitudes et différences entre une cellule de pile à combustible et d'électrolyseur

De par son fonctionnement et sa conception, une cellule d'EHT se rapproche d'une PAC de type SOFC (Solide Oxide Fuel Cell). En effet, un certain nombre d'études ont montré qu'il était possible de réaliser la réaction d'électrolyse en envoyant de l'eau dans le compartiment H_2 d'une cellule SOFC et de la polariser à l'inverse de son fonctionnement habituel [16].

III.5.a Similitudes

Les cellules utilisées en SOFC et EHT sont constituées de façon semblable (électrode à H_2 , électrolyte et électrode à O_2) et bien souvent avec les mêmes matériaux (*cf.* Chapitre II). La raison majeure est que la gamme de températures d'utilisation est la même pour les deux applications (600-900°C). De plus, les caractéristiques physico-chimiques recherchées pour les matériaux des cellules sont également similaires (*cf.* Chapitre II).

III.5.b Différences

Néanmoins, une cellule d'électrolyse opère dans des conditions très différentes de celles d'une cellule PAC de type SOFC.

Tout d'abord, les conditions de gaz imposées aux électrodes sont différentes, notamment en ce qui concerne l'électrode à hydrogène qui, pour la SOFC, est généralement soumise à une proportion d'eau de l'ordre de 3 %, alors que dans le cas de l'électrolyse, les recherches visent à maximiser la quantité d'eau de ce côté de la cellule (dans des proportions souvent supérieures à 50 %). Les pressions partielles d'oxygène (p_{O_2}) que subissent les électrodes sont alors très différentes. Cette différence s'accroît d'autant plus que sous polarisation, les signes opposés des surtensions au niveau de chacune des deux électrodes entraînent également des domaines de p_{O_2} différents (*cf.* Paragraphe III.4).

Enfin, les densités de courant utilisées dans le cadre de l'électrolyse étant beaucoup plus élevées que pour les PAC, ceci impose généralement l'utilisation de pressions absolues des gaz également plus importantes au niveau de la cellule, mais aussi une porosité adéquate des électrodes.

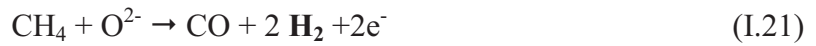
C'est pourquoi les différentes technologies développées pour les SOFC ne sont pas directement transposables à l'EHT. Ceci justifie donc une recherche spécifique, en particulier en ce qui concerne les matériaux constituant la cellule et plus spécifiquement leur tenue et leurs performances sous des valeurs de p_{O_2} de fonctionnement en mode EHT.

III.6 Technologies dérivées de l'EHT de la vapeur d'eau

Certains procédés proches de l'EHT se basent sur la même technologie mais diffèrent essentiellement par la nature des gaz utilisés.

III.6.a Electrolyse de l'eau assistée au méthane

L'électrolyse de la vapeur d'eau assistée au méthane est également réalisée à haute température grâce à des cellules constituées d'oxydes solides [17, 18, 19]. Dans ce type d'électrolyse, la cathode est toujours alimentée en eau, et la demi-réaction associée est toujours la même (*cf.* Relation (I.12)). L'anode quant à elle n'est alimentée qu'en méthane, qui est oxydé par les ions O^{2-} provenant de la relation (I.12). La réaction associée est alors :



De l'eau peut ensuite être ajoutée au mélange obtenu, ce qui entraîne une réaction de "water gas shift" (*cf.* Réaction (I.4)).

Ce type d'électrolyse permet de diminuer très fortement l'OCV de la cellule, et ainsi la tension à appliquer en fonctionnement. En effet, la différence de p_{O_2} entre les deux électrodes est réduite du fait de la réaction (I.21). D'autre part, l'oxydation du méthane permet de produire de l'hydrogène également à l'anode. La production globale d'hydrogène est ainsi augmentée par rapport à l'EHT conventionnelle de la vapeur d'eau.

Cependant, ce type d'électrolyse présente certains défauts. Tout d'abord, contrairement à l'EHT de l'eau uniquement, il entraîne la production de gaz à effet de serre. Ensuite, il nécessite de gérer une nouvelle contrainte qui est l'utilisation dans un même compartiment à haute température d'un mélange de méthane et d'oxygène.

Ce procédé mettant en jeu l'utilisation de méthane peut également être envisagé avec d'autres combustibles.

III.6.b Production de syngas

L'EHT a également été utilisée afin de produire des gaz de synthèse comme en particulier le "syngas" (mélange $H_2 + CO$) [20, 21, 22, 23, 24]. Dans ce type d'électrolyse, la cathode est alimentée par un mélange $CO_2 + H_2O$, ce qui permet d'obtenir, parallèlement à la demi-réaction (I.12), la demi-réaction de réduction de CO_2 :



Dans ce type de procédé, la demi-réaction anodique reste la réaction (I.13).

La réaction bilan de ce type d'électrolyseur est donc :



Le mélange $CO + H_2$ alors obtenu à la cathode peut ensuite être converti en divers carburants de synthèse par différents procédés catalytiques déjà développés dans l'industrie pétrolière.

III.7 Couplages de l'EHT

Comme cela a déjà été mentionné, l'EHT peut permettre de valoriser une part d'énergie thermique (souvent à bas coût) en la convertissant en hydrogène. Il est ainsi envisageable de coupler un électrolyseur haute température à une centrale géothermique ou solaire ou bien à un incinérateur d'ordures ménagères. Toutefois, il ne faut pas négliger que l'EHT nécessite un apport important d'énergie électrique.

Le couplage a priori le plus attractif est celui avec une centrale nucléaire [25, 26, 27, 28]. En effet, de par son fonctionnement, elle produit en un même emplacement chaleur et électricité. Un autre avantage de cette association EHT / nucléaire est la possibilité de valoriser l'électricité excédentaire produite lors des périodes creuses (en particulier la nuit) en la convertissant en hydrogène utilisable ultérieurement.

Le couplage EHT / nucléaire est particulièrement intéressant pour un pays comme la France où actuellement 78 % de l'électricité est produite par le parc nucléaire.

III.8 Projet SEMI-EHT

Ce travail s'est inscrit en partie dans le cadre du projet national SEMI-EHT (Stacks Expérimentaux et Modules Innovants pour l'Electrolyse Haute Température) financé par le programme ANR Pan-H (ANR-05-PANH-019) et labellisé Tenerrdis. Ce projet a débuté en décembre 2005 et a pris fin en juillet 2009; il regroupait des laboratoires de recherche (CEA, ICMCB) ainsi que des acteurs industriels (EDF, Garlock-France sas, Saint-Gobain CREE, Materials Mates (M²)). Il avait comme objectif principal de concevoir un prototype d'électrolyseur haute température de la vapeur d'eau d'une puissance de 3 à 5 kW, susceptible de fonctionner en mode autothermique ou allothermique. Un des objectifs de ce projet était l'utilisation et l'évaluation des performances de nouveaux matériaux de cellule d'EHT.

Le travail présenté dans ce manuscrit y a contribué pour partie.

Chapitre II :

Bibliographie : matériaux de cœur de cellule EHT

L'objectif de ce chapitre est de donner une vision la plus exhaustive possible des études menées sur l'électrolyse à haute température (EHT) de la vapeur d'eau en attachant un intérêt particulier aux différents matériaux utilisés dans la conception des cœurs de cellule.

Après avoir dressé un bref historique des différentes recherches sur l'EHT, un cahier des charges concernant les matériaux d'électrolyte, d'anode et de cathode sera proposé, avant de retracer l'état de l'art actuel. Enfin, le choix des matériaux sélectionnés pour ce travail sera détaillé.

En revanche, ce chapitre n'abordera volontairement pas les recherches concernant les matériaux d'interconnecteurs et de scellement utilisés dans la conception des "stacks" d'EHT. Les méthodes de mise en forme des différents matériaux ne seront pas non plus présentées.

I. Historique des travaux sur l'EHT

Historiquement, l'intensité des recherches sur l'EHT de la vapeur d'eau est liée à l'évolution du prix du pétrole. En effet, c'est suite au premier choc pétrolier de 1973 que les premières recherches sur l'EHT ont débuté, dans le but de trouver une source alternative de combustible. Ces recherches ont bénéficié d'un second élan lors du second choc pétrolier de 1979, lors duquel le prix du baril avait atteint la somme alors record de 40 \$. Ces recherches, essentiellement menées en Europe avaient mis en évidence un certain nombre de contraintes technologiques. Celles-ci, alors non résolues et combinées à une diminution du coût du pétrole avaient mis un terme provisoire à ces recherches qui avaient cependant abouti à la réalisation d'un démonstrateur ayant fonctionné pendant plus de 2500 heures sans montrer de dégradation visible des performances [29].

Au début des années 2000, suite à une nouvelle hausse du prix du pétrole et à la prise de conscience générale que cette source d'énergie n'était pas inépuisable, de nouvelles études ont

vu le jour, bénéficiant des avancées technologiques obtenues dans le cadre des recherches sur les piles à combustible (PAC) de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), en particulier concernant les matériaux constituant les cœurs de cellule ainsi que leur mise en forme. Cette dynamique s'est intensifiée au cours des dernières années.

I.1 Les années 80 : mise en évidence des contraintes technologiques

Dès les années 80, les faibles rendements de conversion des méthodes conventionnelles d'électrolyse alcaline (alors limités à 25-28 %) avaient amené à orienter les recherches vers l'électrolyse haute température [30]. Nous avons répertorié trois études principales décrites ci-dessous.

I.1.a CEA

Le premier travail recensé concernant l'EHT est un brevet français déposé par le CEA en 1975 détaillant la conception complète d'une mono-cellule tubulaire d'électrolyse pouvant fonctionner entre 800 et 1000°C [31], constituée des matériaux suivants :

- Electrolyte : $x \text{ ZrO}_2$, $(1-x) \text{ CaO}$ avec x compris entre 0,85 et 0,88.
- Anode : mélange d'oxydes (Sn, In ou Sb) sous forme de composite avec le matériau d'électrolyte ou un carbure de silicium contenant des métaux précieux.
- Cathode : cermet poreux constitué de nickel et du matériau d'électrolyte.

Néanmoins, aucun compte-rendu d'essai n'a été donné.

I.1.b Dornier

En raison des perspectives thermodynamiques attractives de l'EHT (*cf.* Chapitre I), un projet important Allemand nommé "HOT ELLY" (High Operating Temperature ELectroLYsis), mené par la société Dornier Systems a débuté en 1975 afin d'étudier la réalisation technique de l'électrolyse haute température et dont l'objectif était également de fonctionner entre 800 et 1000°C.

Sélection des matériaux de cœur de cellule

Cette étude qui prévoyait une commercialisation, avait mis l'accent sur le faible coût des matériaux utilisés et visait à atteindre une durabilité importante du système. Concernant

l'anode, la température d'utilisation ainsi que les conditions oxydantes ont restreint le choix des matériaux aux métaux nobles (argent, or, platine) et aux oxydes. Les métaux nobles ont été rapidement écartés en raison de leur coût trop élevé et du vieillissement rapide de leur mise en forme à haute température (évolution de la porosité). Les seuls candidats restant envisageables étaient des oxydes conducteurs électroniques. Cette étude a retenu le manganite de lanthane substitué par le strontium (LSM) ou le calcium. Du côté cathodique, les pressions partielles d'oxygène (p_{O_2}) alors envisagées étaient de 10^{-12} à 10^{-16} bars à 1000°C , ce qui permettait l'utilisation de nickel ou de cobalt métallique. Le nickel sous forme de cermet (mélange de la céramique constituant l'électrolyte et de nickel métallique) a été retenu en raison de bons résultats préliminaires. Le matériau sélectionné pour constituer l'électrolyte fut l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ, dont le taux de substitution n'est pas précisé), à l'époque développé par R. Bosch GmbH pour des applications de capteur de p_{O_2} (sonde λ). La substitution envisagée à l'ytterbium n'a pas été retenue en raison de son coût élevé [30].

- Electrolyte : oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium.
- Anode : Manganite de lanthane substitué par le strontium (LSM) ou le calcium.
- Cathode : Cermet à base de nickel.

Objectifs atteints

Grâce à cette sélection de matériaux, utilisés dans une géométrie tubulaire, une mono-cellule a fonctionné durant 1000 heures à 1000°C sans dégradation notable [32]. Afin de réduire la chute ohmique de la cellule, les recherches ont ensuite visé à diminuer l'épaisseur de l'électrolyte. Lorsqu'une valeur de 10-50 μm a été atteinte, la chute ohmique a été divisée par quatre [33]. Néanmoins, pour des raisons mécaniques, l'utilisation d'un électrolyte épais a été préférée pour la suite de cette étude. Plusieurs cellules ont ensuite été associées par l'intermédiaire d'interconnecteurs [34], l'objectif étant d'obtenir un prototype d'une puissance de 3,5 MW [35]. Ce projet ambitieux n'a malheureusement pas complètement abouti; cependant des assemblages plus réduits ont permis la construction d'un module de 2 kW fonctionnant à pression élevée ainsi qu'un stack de plus faible puissance de 100 cellules ayant fonctionné durant plus de 2500 heures [15, 29].

I.1.c Citroën

Dans un projet franco-suisse associant SA Automobiles Citroën et le Geneva Research Center, dont les travaux ont été publiés en 1980, R. Accorsi et E. Bergmann proposaient l'utilisation de l'architecture suivante pour une utilisation comprise entre 800 et 950°C :

- Electrolyte : oxyde de zirconium stabilisé à l'ytterbium $((\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}, 400 \mu\text{m})$.
- Anode : oxyde d'indium dopé à l'étain (100 μm).
- Cathode : cermet de nickel et d'oxyde de zirconium stabilisé à l'ytterbium dopé à l'oxyde d'uranium.

Cet assemblage, utilisé dans une géométrie plane, a permis un fonctionnement à 900°C, durant 930 heures à une densité de courant de 1 A/cm², et ce en conservant une tension de cellule inférieure à 1,5 V. A la fin de cet essai, l'anode n'était pas dégradée, contrairement à la cathode pour laquelle une agglomération du nickel a été mise en évidence.

I.1.d Etudes fondamentales

Parallèlement aux études précédentes ayant mené à la conception et aux essais de cellules complètes (voire de stacks), des études plus fondamentales ont été menées, principalement dans le but de résoudre les deux problèmes majeurs que sont la limitation par la chute ohmique de l'électrolyte ainsi que la forte surtension induite aux électrodes.

Aussi plusieurs laboratoires ont travaillé à l'augmentation de la conductivité de l'oxyde de zirconium [36, 37, 38, 39, 40], que ce soit en jouant sur la nature et la quantité de substituant, sur le mode de synthèse ou sur sa mise en forme. Ce matériau était alors bien connu pour une utilisation comme capteur fonctionnant sous courant nul, contrairement au mode de fonctionnement en électrolyse.

D'autres études se sont quant à elles attachées à mieux comprendre la cinétique des réactions anodique [41] et cathodique [42, 43, 44, 45, 46]. Néanmoins, celles-ci ayant été réalisées avec du platine comme matériau d'électrode, les résultats ne sont que peu transposables aux électrodes céramiques. Ces études ont néanmoins mis en évidence que la limitation des réactions d'électrodes était associée à une trop faible surface active.

I.2 Les années 2000 : mise à profit des recherches sur les SOFC

Depuis le début des années 2000, en raison de la nouvelle et forte augmentation du prix des combustibles fossiles et en particulier du pétrole, l'électrolyse haute température a bénéficié

d'un large engouement dans le monde entier (Etats-Unis, Europe, Japon, *etc.*). Forts des connaissances acquises grâce aux recherches sur les PAC de type SOFC, de nombreux laboratoires ont orienté leurs travaux sur l'EHT. Un grand nombre d'améliorations ont été réalisées concernant notamment la nature des matériaux céramiques utilisables à haute température (conductivité, activité catalytique, coefficient de dilatation thermique (Thermal expansion coefficient, ou TEC) et procédés de synthèse et de mise en forme). Comme pour les SOFC, les différents travaux actuels sur les matériaux d'EHT poursuivent essentiellement deux buts : obtenir de bonnes performances initiales (*i.e.* une forte densité de courant pour une tension de travail donnée) ainsi qu'une durabilité importante des matériaux (*i.e.* conservation des performances initiales).

II. Cahier des charges des matériaux de cœur de cellule d'EHT

Comme décrit au chapitre I, d'un point de vue thermodynamique il est préférable que la réaction d'électrolyse de la vapeur d'eau soit réalisée à haute température. Néanmoins, un tel fonctionnement entraîne une dégradation accélérée de la cellule et de ses performances, ainsi qu'un coût élevé en raison de la nature des matériaux la constituant. En particulier, au delà d'une température de 1000°C, il n'est plus envisageable de pouvoir utiliser des métaux usuels pour confectionner les interconnecteurs. Pour cette raison, toutes les études rapportées dans la littérature ont choisi des températures de fonctionnement comprises entre 600 et 1000°C.

Quelle que soit la température de fonctionnement choisie, l'objectif principal est de pouvoir obtenir avec un assemblage Anode / Electrolyte / Cathode les densités de courant les plus élevées, tout en imposant à la cellule la tension la plus faible possible pour ainsi diminuer la puissance à fournir au système. Ceci sous-entend que la cellule ait la résistance la plus faible possible. Comme détaillé au chapitre I (*cf.* Relation (I.18)), la chute de tension engendrée par la cellule sous polarisation est constituée de plusieurs termes : un terme dû à la chute ohmique et deux termes de surtension aux électrodes. C'est donc en augmentant la conductivité des divers éléments du cœur de cellule et en augmentant la cinétique aux électrodes que la tension globale de la cellule peut être diminuée.

Aucun cahier des charges précis concernant les propriétés physiques et électrochimiques des matériaux de cœur de cellule d'EHT n'a jamais été proposé. Néanmoins, la conception même d'une cellule d'électrolyse et son fonctionnement est associée à plusieurs contraintes que nous nous attacherons à détailler : tenue à des p_{O_2} spécifiques, compatibilité mécanique et chimique

à haute température, *etc.* D'un point de vue économique, il est évident que les matériaux de cœur de cellule doivent être le moins coûteux possible, que ce soit au niveau de leur synthèse que de leur mise en forme. Les valeurs numériques de conductivité ionique (σ_i) et électronique (σ_e) données à titre indicatif dans la suite de ce cahier des charges sont tirées de celui déterminé pour les SOFC.

II.1 Electrolyte

L'électrolyte a pour fonction principale d'être conducteur ionique tout en étant un isolant électronique afin d'éviter tout court-circuit et donc une diminution du rendement faradique de la cellule. Cet élément joue également le rôle de barrière d'étanchéité entre les chambres anodique et cathodique. Il est donc possible de résumer les propriétés recherchées pour un électrolyte d'électrolyseur haute température par les points suivants :

- Conductivité ionique élevée, typiquement $\sigma_i > 10^{-2}$ S/cm, pour une température de fonctionnement donnée
- Conductivité électronique nulle
- Imperméable aux gaz, possibilité de mise en forme dense
- Stabilité mécanique et chimique à haute température et sous une large gamme de p_{O_2} (celle-ci variant en fonction de la température, de la densité de courant imposée et des conditions de gaz aux électrodes), typiquement $10^{-25} < p_{O_2} < 10^4$ atm (*cf.* Chapitre I)

Les seuls matériaux répondant aux propriétés définies ci-dessus sont *a priori* des oxydes solides. A notre connaissance, aucun exemple n'a été rapporté concernant l'utilisation de sels fondus (carbonates) comme électrolyte d'électrolyseur haute température, malgré le développement des piles à combustible de type MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell).

A haute température (700 à 1000°C), les électrolytes utilisés sont des conducteurs anioniques (O^{2-}) car à ces températures, tous les protons pouvant être contenus dans les matrices en ont été expulsés. Pour des températures de fonctionnement inférieures à 700°C, les électrolytes utilisés sont préférentiellement des conducteurs protoniques [47, 48, 49, 50]. L'utilisation d'un électrolyte conducteur anionique ou protonique entraîne une gestion des gaz différente de part et d'autre de la cellule d'électrolyte comme le montre la figure II.1. Dans le cas d'un conducteur anionique, l'eau est introduite du côté cathodique alors que dans le cas d'un

conducteur protonique, cette dernière est introduite du côté anodique. Ceci entraîne également une différence de p_{O_2} imposée aux électrodes.

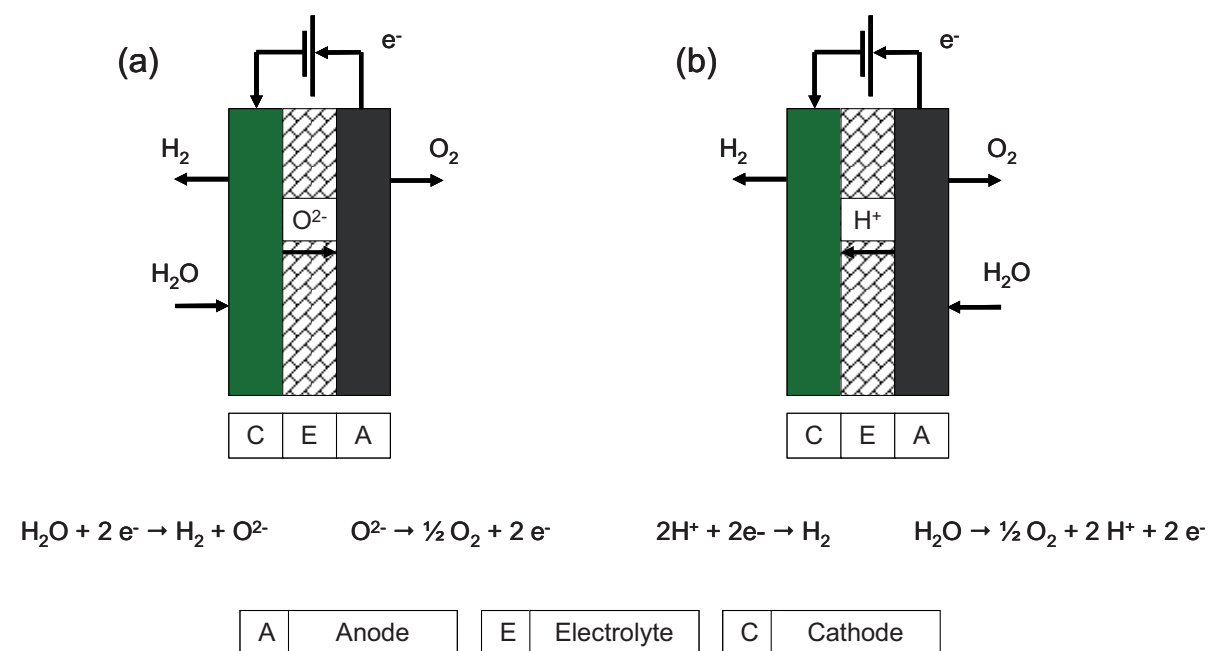


Figure II.1. Représentation schématisée de la gestion des gaz dans le cas d'une cellule d'électrolyse contenant un électrolyte conducteur anionique (a) ou protonique (b).

II.2 Electrodes

Les électrodes d'un électrolyseur peuvent influencer sur la tension de cellule par un terme de chute ohmique lié à la conductivité du matériau, et par les surtensions de polarisation liées à l'électrocatalyse.

Le premier critère de sélection d'un matériau d'électrode est donc de posséder une conductivité électrique élevée.

Les valeurs de surtension aux électrodes étant corrélées à la cinétique des réactions s'y produisant, une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la demi-réaction associée ainsi qu'une surface électro-active la plus grande possible sont souhaitées. Or, que ce soit à l'anode où à la cathode, la demi-réaction ne peut avoir lieu que si en un même point sont en présence : des électrons, un ion et un gaz.

On peut ainsi distinguer deux cas :

1) le cas de matériaux d'électrode conducteurs purement électroniques pour lesquels la demi-réaction ne pourra avoir lieu qu'aux lignes de triple contact entre électrode, électrolyte et pores (Figure II.2.a). La diminution des surtensions peut alors être obtenue en augmentant la longueur de ces lignes de triple contact, par exemple en utilisant des électrodes constituées d'un composite, c'est-à-dire le mélange d'un matériau conducteur électronique et d'un matériau conducteur ionique (qui est le plus souvent le matériau constituant l'électrolyte de la cellule). Couramment, ce composite est constitué d'un métal et d'une céramique, il est alors nommé "cermet". Néanmoins, cette solution comporte certains désavantages ; l'un des plus importants est que les matériaux choisis doivent avoir une parfaite compatibilité, aussi bien chimique que mécanique, ce qui est rarement le cas.

2) le cas d'électrodes comportant une conductivité mixte (électronique et ionique) pour lesquelles cette demi-réaction est délocalisée sur toute la surface de chaque grain d'électrode (Figure II.2.b). Deux interfaces sont alors mis en jeu : l'interface air / électrode et l'interface électrode / électrolyte. Sur la base de ce raisonnement, la surface active est alors largement augmentée, ce qui est bien plus favorable.

A ce jour, l'intérêt des électrodes à conduction mixte a été validé expérimentalement pour les piles SOFC, et en particulier pour l'électrode à oxygène. Cependant, à notre connaissance, le mécanisme de réaction d'électrode, qu'il soit de type TPB (Triple Phase Boundary, *cf.* Figure II.2.a) ou de type ID (Internal Diffusion, *cf.* Figure II.2.b) n'a pas été identifié, par exemple sur la base de mesures électrochimiques sur des échantillons modèles (par exemple denses, de surfaces et / ou d'épaisseurs contrôlées) [51, 52].

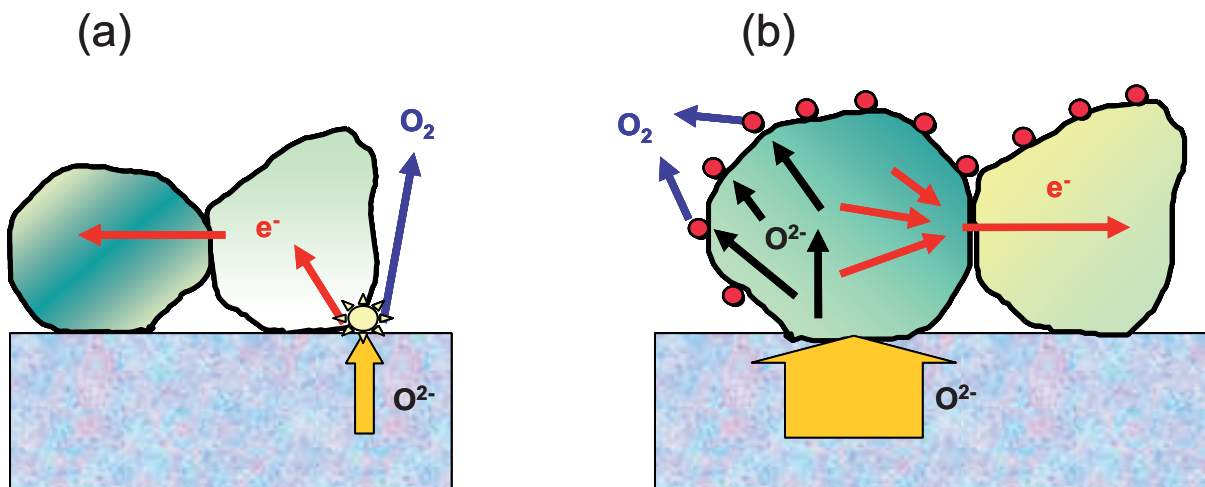


Figure II.2. Représentation schématique de la demi-réaction ayant lieu à l'anode d'un électrolyseur haute température, dans le cas d'une électrode conductrice purement électronique (a) et d'une électrode conductrice mixte (électronique et ionique) (b).

Comme annoncé au chapitre I, ce travail s'étant déroulé en relation étroite avec le projet de recherche ANR "SEMI-EHT", celui-ci ayant sélectionné comme matériau d'électrolyte un composé conducteur anionique (et pas protonique), la suite de ce chapitre ne traitera que des matériaux d'électrode associés à ce type d'électrolyte. La situation est alors celle décrite à la figure II.1.a.

II.2.a Anode (électrode à oxygène)

La demi-réaction se produisant à l'anode est celle d'oxydation des ions O^{2-} issus de la diffusion dans l'électrolyte :



A priori aucun balayage par un gaz spécifique n'est requis du côté anodique de la cellule. Cependant, la production d'oxygène à cette électrode entraîne une augmentation progressive de la p_{O_2} dans la chambre anodique. Afin de ne pas créer une trop forte différence de p_{O_2} entre les conditions de fonctionnement sous courant et à l'arrêt (ce qui pourrait provoquer la détérioration de l'électrode), le compartiment anodique est généralement balayé par un flux d'air.

De ce fait, les propriétés recherchées pour un matériau d'électrode à oxygène d'EHT sont les suivantes pour une température de fonctionnement donnée :

- Conductivité électronique élevée ($\sigma_e > 100 \text{ S/cm}$)
- Conductivité ionique élevée ($\sigma_i > 10^{-2} \text{ S/cm}$) (ou abondance de lignes de triple contact)
- Compatibilité chimique avec les composants voisins dans la mono-cellule
- TEC proche de celui des autres constituants de la mono-cellule
- Stabilité en environnement oxydant (typiquement $10^{-2} < p_{O_2} < 10^4 \text{ atm}$)
- Catalyseur de la réaction d'oxydation des ions O^{2-} (II.1)
- Bonne adhérence à l'électrolyte

II.2.b Cathode (électrode à hydrogène)

La demi-réaction se produisant à la cathode est celle de réduction de l'eau :



A priori, à l'exception de vapeur d'eau, aucun gaz spécifique n'est requis du côté cathodique de la cellule. Cependant, comme précédemment, pour ne pas entraîner trop de différence de p_{O_2} entre les conditions à l'arrêt et sous courant, ce compartiment est le plus souvent alimenté avec un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Les propriétés recherchées pour un matériau d'électrode à hydrogène d'EHT sont les suivantes pour une température de fonctionnement donnée :

- Conductivité électronique élevée (typiquement $\sigma_e > 100 \text{ S/cm}$)
- Conductivité ionique élevée ($\sigma_i > 10^{-2} \text{ S/cm}$) (ou abondance de lignes de triple contact)
- Compatibilité chimique avec les composés voisins de la mono-cellule
- TEC proche de celui des autres matériaux de la mono-cellule
- Stabilité chimique sous atmosphère réductrice (typiquement $10^{-25} < p_{\text{O}_2} < 10^{-18} \text{ atm}$) et en présence d'eau
- Catalyseur de la réaction de réduction de l'eau (II.2)
- Bonne adhérence à l'électrolyte

III. Etat de l'art

Les paragraphes suivants listent et comparent les différents matériaux ayant été étudiés comme électrolyte, anode ou cathode d'EHT. Néanmoins, la plupart de ces études ne font part que de mesures réalisées en cellules complètes, dans des conditions de gaz et de température variées. Une comparaison directe entre deux études est donc difficile. Généralement les résultats de ces études sont comparés à ceux obtenus avec une cellule de "référence", constituée des matériaux développés dans les années 80 et actuellement toujours les plus communément utilisés : LSM (anode), YSZ (électrolyte) et le cermet à base de Ni (cathode). Cette référence permet une comparaison relative des différentes études entre elles, même si la microstructure de ces cellules de référence peut varier d'une étude à l'autre.

III.1 Electrolyte

Les électrolytes employés jusqu'à ce jour pour élaborer des cellules EHT sont quasiment tous à base d'oxyde de zirconium (ZrO_2), stabilisé dans sa structure cubique (dont la conductivité ionique est la meilleure), grâce à la substitution du zirconium par l'yttrium (YSZ) ou le scandium (SSZ). L'introduction d'ions Y^{3+} ou Sc^{3+} sur le site de Zr^{4+} permet d'augmenter le nombre de lacunes en oxygène dans la structure et ainsi d'accroître la conductivité ionique des matériaux. Un élément du choix est le coût relativement faible de ces matériaux mais aussi la bonne connaissance de leurs propriétés physiques et de mise en forme. Ceux-ci ont été étudiés sous deux formes : polycristalline (la plus dense possible) ou monocristalline [53].

La zircone stabilisée YSZ reste le matériau le plus utilisé en raison d'une conductivité ionique élevée à haute température (jusqu'à $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$ à 1000°C pour la zircone stabilisée avec 8 mol % de Y_2O_3 [54]). Pour des températures de fonctionnement inférieures, la résistance de l'électrolyte augmentant rapidement ($E_a \sim 1 \text{ eV}$), deux solutions ont été adoptées pour y pallier :

- Diminuer son épaisseur, mais dans le cas de cellules supportées mécaniquement par l'électrolyte, des problèmes de fragilisation apparaissent.
- Trouver un matériau alternatif, mais à l'heure actuelle YSZ reste le matériau de choix en raison de sa stabilité thermodynamique sur une large gamme de p_{O_2} (par exemple, la p_{O_2} nécessaire pour réduire la zircone stabilisée avec 8 mol % de Y_2O_3 (8YSZ) est de 10^{-45} atm à 800°C [55]).

Il existe deux compositions commerciales correspondant aux substitutions 3 et 8 mol % d' Y_2O_3 (respectivement 3YSZ et 8YSZ). 8YSZ est la composition qui a la conductivité la plus élevée [54]. La zircone substituée avec 3 mol % d' Y_2O_3 est stabilisée dans la structure quadratique, moins conductrice que 8YSZ [40] ; elle a néanmoins une meilleure tenue mécanique.

Une étude récente [55] (travail théorique confirmé expérimentalement) a montré que sous une tension de polarisation élevée, la conductivité électronique de 8YSZ peut devenir non négligeable et ainsi diminuer le rendement faradique de la cellule. Néanmoins, il est possible de tirer avantage de cette caractéristique. En effet, une conductivité électronique significative entraîne l'apparition d'une tension seuil, inférieure à la tension limite qui entraînerait la destruction de la zircone.

La conductivité ionique de la zircone substituée au scandium (SSZ) est meilleure que celle d'YSZ à plus basse température et se place ainsi comme électrolyte potentiellement intéressant à température intermédiaire (600-700°C) [56, 57]. Néanmoins, cet électrolyte est difficile à densifier : de fréquentes inhomogénéités de composition imposent l'emploi de hautes températures de mise en forme pendant des temps importants de façon à ce que l'étanchéité aux gaz soit suffisante. De plus, cet électrolyte est également plus coûteux qu'YSZ.

L'alternative principale à la famille des zircons substitués est celle des oxydes de cérium substitués par un cation trivalent (en particulier par le samarium : SDC ou le gadolinium : CGO). Néanmoins, dans ce cas le domaine de conduction ionique pure est limité. En effet, si la température est trop élevée, ou la pression en oxygène trop faible, une partie de Ce^{4+} est réduite en Ce^{3+} , le matériau devenant alors partiellement conducteur électronique de type n. De plus, il a été montré que si l'utilisation de SDC diminue la résistance de polarisation aux électrodes par rapport à YSZ, la polarisation appliquée lors du fonctionnement EHT entraîne également cette réduction du cérium [58] et donc une chute du rendement faradique. L'utilisation de CGO est donc moins favorable pour l'électrolyse que pour les piles à combustible.

III.2 Anode (électrode à oxygène)

Le matériau le plus utilisé dans les projets passés et actuels est le manganite de lanthane substitué au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: LSM), avec divers taux de substitution ($x \approx 0,2-0,4$) [59]. Les recherches actuelles sont focalisées sur deux axes : durabilité et performances. En effet, malgré une très faible réactivité vis-à-vis d'YSZ, un fonctionnement prolongé à haute température entraîne la formation de la phase résistive $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Afin d'éviter cette réaction, il est possible d'utiliser une couche intermédiaire entre l'électrolyte et l'anode. Il a ainsi été montré que l'utilisation de SDC comme "couche barrière" permettait d'éviter cette dégradation [60].

La nature de la dégradation d'anodes de LSM après une utilisation de longue durée (1000 et 2000 heures) en condition EHT à 830°C au sein d'un stack [61] a été étudiée par ailleurs. Deux causes ont été identifiées : un empoisonnement au chrome (qui substitue partiellement le manganèse) provenant du matériau utilisé comme interconnecteur, ainsi qu'une délamination importante. La cause de cette délamination n'a pas été identifiée, néanmoins les auteurs avancent l'hypothèse d'une dégradation due à la pression locale induite par la

production d'oxygène à cette électrode. En effet, une telle délamination sous polarisation anodique avait également été observée lors d'essais sur mono-cellule, alors qu'un fonctionnement sous polarisation cathodique n'entraînait aucune dégradation similaire [60]. Si cette hypothèse est avérée, alors une solution possible à ce problème serait d'augmenter la surface active de l'électrode et ainsi délocaliser la réaction, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la pression locale. Une des façons d'atteindre ce but est d'utiliser LSM (dont la conductivité ionique est très faible, de l'ordre de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 900°C [59]) au sein d'électrodes composites, par mélange avec le matériau d'électrolyte. Cette délocalisation de la réaction d'électrode entraîne également une amélioration des performances qui se traduit par une diminution de la résistance de polarisation [62, 63, 64].

Il a également été observé que LSM ne donne de bons résultats qu'après une activation cathodique (c'est-à-dire un fonctionnement en mode SOFC). Cependant, cette activation est perdue après une opération en mode EHT. LSM ne semble donc pas le matériau optimal en tant qu'anode d'EHT.

C'est pourquoi d'autres études ont été menées sur de nouveaux matériaux d'anode, dits "à conductivité mixte" (électronique et ionique), ces derniers étant utilisés seuls ou sous forme de composite. Toutes ces études rapportent des performances améliorées par rapport à LSM.

Les matériaux les plus étudiés récemment sont deux composés ayant de bonnes activités catalytiques sous polarisation cathodique (SOFC) : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) [58, 59, 60, 62, 65] et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) [59, 62, 63, 66]. Que ce soit sous polarisation cathodique ou anodique, leurs résistances de polarisation sont plus faibles, et de ce fait les surtensions inférieures à celles de LSM. Néanmoins, la réactivité chimique de LSC vis-à-vis d'YSZ est importante [59, 67], il est donc préférable de l'utiliser avec un autre électrolyte, ou avec une couche barrière (SDC par exemple) [65].

LSF a l'avantage d'avoir une réactivité chimique plus limitée vis-à-vis d'YSZ [67, 68, 69, 70]. De plus, ses performances initiales (densité de courant et résistance de polarisation) sont meilleures que celles de LSC. La résistance de polarisation de LSF n'évolue pas sur une gamme de p_{O_2} comprise entre 1 et 10^{-2} atm , contrairement à LSC [62]. Enfin, deux études réalisées à l'Argonne National Laboratory mentionnent qu'un composé déficitaire en lanthane a une résistance de polarisation plus faible que le composé stœchiométrique [59, 67].

Deux études rapportent des mesures sous polarisation anodique sur des composés proches de LSC et LSF : $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCoF), avec $x = 1$ [65] ou 0,98 [66] et $(\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})_{0,98}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCuF) [66]. Selon H. Uchida *et al.*, LSCoF (utilisé en composite avec SDC) a des performances comparables à celles de LSC ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$) seul [65]. Pour O. Marina *et al.*, LSCoF et LSCuF ont des performances inférieures à celles de LSF [66]. L'utilisation d'une électrode de référence a permis lors de cette étude de déterminer que ces deux matériaux sont plus performants sous polarisation cathodique qu'anodique.

Récemment, une étude relative à l'utilisation de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [71] montre que ce matériau aurait des résistances de polarisation inférieures à celles de LSC et LSF au sein d'une cellule constituée d'un électrolyte d'YSZ et d'une cathode de type cermet Ni-YSZ. A 850°C, pour une tension de 1,4 V, la quantité d'hydrogène produit est trois fois supérieure à celle obtenue avec une cellule identique comportant LSM comme anode.

III.3 Cathode (électrode à hydrogène)

Le plus souvent, les groupes travaillant sur l'EHT choisissent comme matériau de cathode un cermet à base de nickel, néanmoins les études les plus récentes s'orientent vers des matériaux de type perovskite qui ont une moins grande sensibilité à l'oxydation que le nickel.

III.3.a Métaux

Les premières études concernant les cathodes d'EHT [30, 36] ont envisagé l'utilisation de plusieurs métaux (Ag, Au, Pt, Ni, Co, *etc.*). Il s'est avéré que l'argent est instable à l'échelle du mois à 800°C. Le platine et l'or présentent de bonnes propriétés [43], mais leur utilisation est rédhibitoire pour une production massive en raison de leur coût. Le nickel et le cobalt restent à l'état métallique dans une atmosphère contenant jusqu'à 90% d'eau pour des températures allant de 500 à 1300°C. Toutefois, le cobalt subit une transition structurale ($\text{Co}_\alpha \rightarrow \text{Co}_\beta$) à 447°C [36] ce qui peut engendrer des problèmes mécaniques. C'est pour ces raisons, ainsi que son coût non excessif, que la plupart des études ont choisi l'utilisation du nickel comme matériau de cathode.

III.3.b Cermets à base de nickel

Cermet Ni-YSZ

Actuellement, les cathodes d'EHT sont le plus souvent constituées d'un cermet à base de nickel et d'YSZ (Ni-YSZ), afin d'augmenter la longueur des lignes de triple contact. Ce cermet est utilisé depuis 30 ans et les progrès réalisés concernant le contrôle de sa microstructure et de sa mise en forme ont permis d'augmenter considérablement ses performances. L'une des avancées majeures de ces dernières années est le développement de cellules non plus supportées mécaniquement par l'électrolyte, mais par ce cermet. Ceci permet l'utilisation d'électrolytes beaucoup plus fins et ainsi de diminuer considérablement la chute ohmique.

L'emploi du cermet Ni-YSZ repose sur les qualités suivantes : il est tout d'abord stable chimiquement sur une large gamme de température, son TEC est très proche de celui d'YSZ, enfin il est relativement peu coûteux. Néanmoins, il comporte certains défauts, aussi bien au niveau de ses performances initiales que de sa stabilité en fonctionnement.

K. Eguchi *et al.* ont montré que le cermet Ni-YSZ était moins performant que le platine sous polarisation cathodique (EHT), alors que l'inverse a été observé sous polarisation anodique (SOFC) [58]. Par ailleurs, outre la différence de TEC importante entre le nickel métallique et YSZ [36], le problème majeur de ce cermet est sa mauvaise stabilité face aux cycles d'oxydo-réduction (en raison de la différence de volume occupée par NiO et Ni) qui entraîne bien souvent la destruction de la cellule entière.

Un autre problème de ce matériau est son vieillissement rapide en présence de fortes proportions d'eau [72], en particulier à l'OCV (qui correspond à la p_{O_2} la plus élevée du côté cathodique). En effet, une étude par spectroscopie d'impédance complexe a montré que la forte augmentation de la résistance de polarisation d'une cellule complète sous forte p_{H_2O} était majoritairement due à l'augmentation de la contribution de transfert de charge entre l'électrolyte et l'électrode [72]. Ce phénomène est associé à une agglomération des grains de nickel dans les premières heures de traitement, ce qui a pour conséquence de diminuer la longueur des lignes de triple contact. Ceci avait déjà été observé lors d'un fonctionnement comme anode SOFC. Or, il a été constaté que le cermet Ni-YSZ vieillissait beaucoup plus vite lors d'un fonctionnement EHT, que lors d'un fonctionnement SOFC.

D'autres problèmes spécifiques liés à un fonctionnement EHT de ce matériau, ont aussi été identifiés, telle la passivation du cermet. Celle-ci est réversible lorsque la cellule fonctionne en polarisation SOFC immédiatement après l'utilisation en mode électrolyseur [73], mais sous forte p_{H_2O} et faible p_{H_2} , une nouvelle dégradation rapide et irréversible se produit, même si la pression partielle d'hydrogène est augmentée à nouveau [74]. Cette passivation sous polarisation cathodique serait due à la migration d'impuretés provenant des joints de grains d'YSZ [75] ou des verres de scellement (la mobilité de ces impuretés augmentant avec la quantité d'eau), ainsi qu'à l'apparition d'une phase vitreuse au niveau de l'interface électrode / électrolyte [76].

De plus, il a été constaté que l'activité catalytique de Ni-YSZ est meilleure sous polarisation anodique (SOFC) que cathodique (EHT), que ce soit dans des cellules électrolyte support [58] ou cermet support [73].

Enfin, malgré plusieurs études visant à optimiser leur mise en forme [77, 78], la vitesse de dégradation des cermets actuels est toujours trop rapide pour considérer que leur durabilité est acceptable.

Cermet Ni-SDC

Un mélange constitué de SDC ($(CeO_2)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}$), oxyde conducteur mixte sous atmosphère réductrice et de nickel (8 % en volume) a permis d'obtenir de bonnes performances en mono-cellule complète à 900°C. Malheureusement, une p_{H_2O} trop forte (qui fait augmenter la p_{O_2} du fait de l'équilibre avec H_2) fait rapidement diminuer la conductivité électronique de type n de SDC [79]. Plus récemment, une augmentation du taux de nickel (17 % en volume) ainsi qu'une meilleure dispersion de celui-ci a permis d'améliorer les performances obtenues [80].

III.3.c Matériaux à base de $SrTiO_3$

Sous atmosphère réductrice, $SrTiO_3$ se réduit via la formation de Ti^{4+} et Ti^{3+} engendrant une conductivité électronique de type n. Des matériaux composites à base de titanate et de cérine ($Sr_xLa_{1-x}TiO_3/Ce_yM_{1-y}O_2$ avec $M = La, Ta, Nb$) ont permis d'obtenir en mono-cellule complète une meilleure densité de courant en mode EHT que le cermet Ni-YSZ entre 750 et 850°C. Par ailleurs, leur activité électrocatalytique est meilleure lors d'une utilisation comme

cathode d'EHT plutôt qu'anode de SOFC [66, 74]. Néanmoins, si les performances de ce type de composite sont améliorées sous forte p_{H_2} , elles sont diminuées sous forte p_{H_2O} . Ce phénomène a été attribué à la diminution de la conductivité électronique du composite sous atmosphère plus oxydante [66].

III.3.d $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_3$ (LSCM)

Sous une atmosphère très riche en eau et particulièrement sous faible densité de courant, les cathodes de type $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_3$ (LSCM) constituent une alternative intéressante au cermet Ni-YSZ qui engendre une forte activation dans ces conditions. Ce type de composé a montré sous polarisation cathodique avec un faible taux d'hydrogène des performances bien supérieures aux électrodes à base de Ni. Néanmoins, sous une atmosphère initiale dépourvue d'hydrogène, la forme sigmoïdale des courbes de polarisation obtenues indique une modification chimique de l'électrode [81]. De plus, pour des polarisations cathodiques plus fortes, l'atmosphère réductrice alors obtenue entraîne une réduction, voire même une décomposition de l'oxyde. Ce composé est donc envisagé pour une utilisation comme matériau de cathode d'électrolyseur fonctionnant sous vapeur d'eau pure, permettant d'introduire une légère quantité d'hydrogène dans le mélange avant de l'envoyer dans un électrolyseur "classique" avec une cathode à base de nickel.

Enfin, ce composé étant stable sous atmosphères réductrice ou oxydante, il peut être envisagé à la fois comme matériau de cathode et d'anode dans des assemblages de type LSCM/YSZ/LSCM. Il a été montré que de telles cellules pouvaient fonctionner sous polarisation SOFC et EHT de façon réversible [82].

Récemment, LSCM a été mis en jeu dans des électrodes composites (avec YSZ et CGO). Dans ce cas la résistance de polarisation de telles cellules est diminuée de moitié à 950°C [83].

IV. Choix des matériaux de cette étude

Au début de ce chapitre (*cf.* Paragraphe III.2), nous avons montré l'ampleur des travaux réalisés sur les phases de structure perovskite utilisées comme anode d'EHT. Dans la majorité de ces travaux, bien que des caractéristiques intéressantes aient été mesurées, une conclusion

majeure est que les résistances de polarisation restent encore trop importantes pour permettre un rendement d'électrolyse convenable.

De manière générale, les recherches actuelles ont pour but de développer des électrodes possédant une conductivité mixte (électronique et ionique) plus importante. Les perovskites à base de cobalt et de fer, voire de cuivre ou de nickel ont une conductivité électronique élevée, pouvant atteindre plus de 1000 S/cm à 700°C, et pour certaines, une conductivité ionique élevée ($\approx 10^{-2}$ à 700 °C). Cependant, il a été montré que leurs coefficients de diffusion de l'oxygène (D^*), directement relié à la conductivité ionique restaient limités [84].

Selon une démarche similaire à celle adoptée dans le cadre de la recherche concernant les matériaux de cathode de piles à combustible de type SOFC, nous avons fait le choix d'étudier des oxydes dont la conductivité ionique est plus élevée. Contrairement aux perovskites dont les propriétés de conduction ionique résultent d'une sous-stœchiométrie en oxygène, les structures sélectionnées de type Ruddlesden-Popper se caractérisent par une sur-stœchiométrie en oxygène.

Nous avons choisi d'étudier ces deux types de phases sans préjugé préalable.

IV.1 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSF) et $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (LSFN)

Au début de ce travail (octobre 2006), aucune étude ne mentionnait encore l'utilisation de LSF comme anode d'EHT. Les bons résultats répertoriés dans la littérature SOFC (concernant sa stabilité chimique vis-à-vis d'YSZ et sa bonne activité électrocatalytique associée à une conductivité mixte) nous avaient conduits à le choisir. Afin de confirmer notamment les résultats de J. Ralph *et al.* [67] qui indiquaient les meilleures performances pour une phase lacunaire sur le site du lanthane, il a été décidé d'étudier deux compositions : $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-\delta}$ (LSF) et $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,95}FeO_{3-\delta}$ (LSF lacunaire).

Par ailleurs, la forte conductivité électronique ainsi que les faibles résistances de polarisation mesurées à $i_{dc} = 0$ lors d'une étude récente menée à l'ICMCB [85] nous ont conduits à la sélection de deux autres compositions dérivées de LSF : $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSFN) et $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,95}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSFN lacunaire).

La structure perovskite de ces quatre composés est représentée à la figure II.3.

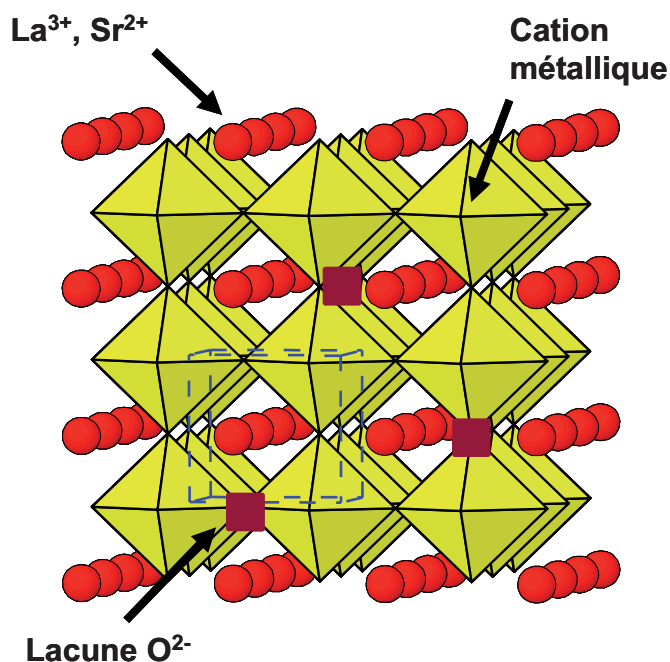


Figure II.3. Représentation de la structure perovskite.

IV.2 Série de Ruddlesden-Popper

Cette famille de matériaux de formulation générale $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ (où A est un cation de grande taille (lanthanide ou alcalino-terreux) et M un métal de transition) peut être décrite de la manière suivante : des plans d'octaèdres de type perovskite sont liés entre eux par des feuillets AO de type NaCl. Ces plans sont alors décalés les uns par rapport aux autres d'un vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [86] ; n définit le nombre de répétitions de maille unité. La figure II.3 représente les trois premiers termes de la série de Ruddlesden-Popper, qui sont aussi les seuls répertoriés pour les cations de transition courant. A noter que le terme infini correspond à la structure perovskite.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de travailler avec comme cation M le nickel pour les raisons suivantes :

- les nickelates ont permis d'obtenir de meilleures performances comparativement aux composés contenant du fer, du cobalt ou du cuivre.
- les composés $n = 1, 2, 3$ sont bien répertoriés dans la littérature et connus dans le groupe "Energie - Hydrogène, Piles à Combustible, Thermoélectriques" de l'ICMCB.
- leur synthèse est relativement simple, dans des conditions de pression et de température classiques.

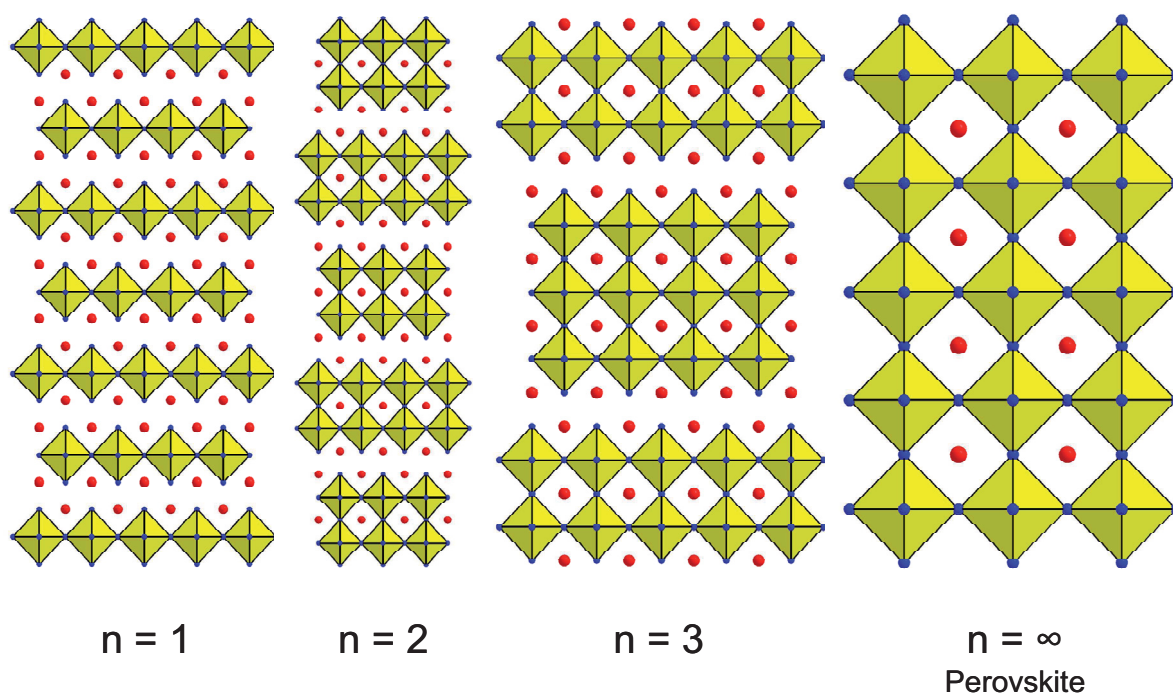


Figure II.4. Représentation schématique des structures des phases de type Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}M_nO_{3n+1}$, $n=1, 2, 3$ et ∞)
 ● : cation A, ◆ : cation M, ● : oxygène.

Les nickelates correspondant au terme $n = 1$ ont été les plus étudiés. Leur conductivité ionique importante est d'environ un ordre de grandeur supérieure à celle des meilleures perovskites dans la gamme de températures 600 à 800°C et leur conductivité électronique acceptable (jusqu'à environ 100 S/cm à 700°C pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) [87, 88], ce qui les rend particulièrement intéressant pour une utilisation comme matériau d'électrode [89, 90]. Cette conductivité ionique importante est due à l'excès en oxygène que peut accommoder la structure en feuillets (*cf.* Figure II.5).

Celle-ci peut être décrite simplement sous forme d'une succession de plans d'octaèdres MO_6 de type perovskite décalés les uns par rapport aux autres d'un vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, de telle sorte qu'ils apparaissent liés entre eux par un feuillet AO de type NaCl (*cf.* Figure II.5.a).

En réalité, les atomes d'oxygène apicaux sont éloignés du plan équatorial. Lorsque cet éloignement est important, comme par exemple par effet Jahn-Teller, une représentation plus exacte de la structure peut être faite en considérant que le métal M est en coordination plan carré. La structure peut alors être décrite comme une succession de feuillets de plans carrés MO_2 et de couches A_2O_2 (*cf.* Figure II.5.b).

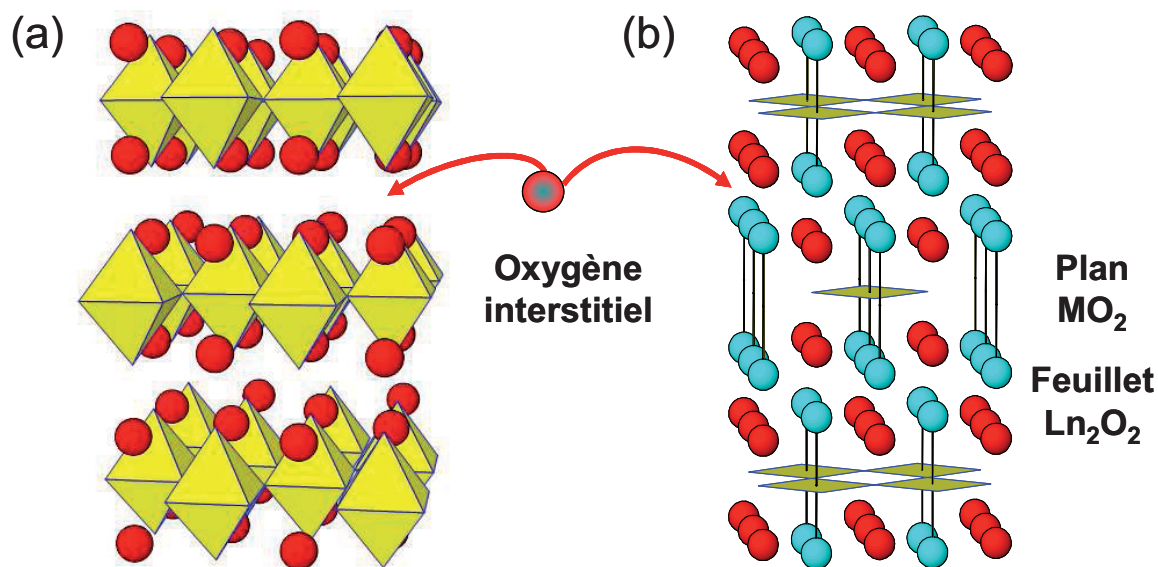


Figure II.5. Représentations de la structure des oxydes $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

La diffusion de l'oxygène au sein de la structure type Ln_2MO_4 a été très étudiée dans le cas des nickelates de terre rare (essentiellement de lanthane) excédentaires en oxygène, tant du point de vue expérimental que de la modélisation [91, 92, 93, 94, 95, 96]. La conclusion la plus importante est le caractère bi-dimensionnel marqué de cette diffusion mise en évidence sur monocristal [93], alors qu'elle est isotrope dans les composés perovskite. Cette diffusion met en jeu des ions O^{2-} et se déroule essentiellement dans le plan (a,b), La_2O_2 , de la structure (*cf.* Figure II.5) ; elle implique aussi bien les atomes d'oxygène et les sites interstitiels que les oxygènes apicaux. A un degré moindre, les oxygènes équatoriaux sont aussi impliqués dans les différents mécanismes de diffusion proposés. Récemment, un travail mené par M. Burriel *et al.* [97] a formulé l'hypothèse selon laquelle le mécanisme de diffusion de type interstitiel serait principalement responsable du transport ionique à haute température ($T > 500^\circ\text{C}$ environ), alors qu'un mécanisme de type lacunaire ajouterait une contribution supplémentaire et très minoritaire dans le domaine de température intermédiaire ($T < 500^\circ\text{C}$).

Il a aussi été établi par E. Boehm *et al.* [98] et J. Kilner *et al.* [99] que la nature chimique de la terre rare A^{3+} influe sur la valeur du coefficient de diffusion D^* , et donc sur les propriétés de diffusion de l'oxygène. La nature du métal de transition M^{n+} joue quant à elle un rôle important au niveau des propriétés électrocatalytiques (coefficient d'échange de surface : k) [98].

La composition la plus étudiée est le nickelate $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. La conductivité des ions oxygène est élevée au sein de cette phase, son coefficient de diffusion D^* est généralement meilleur que celui des compositions où le nickel est substitué par un autre cation de transition $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{4+\delta}$. Les nickelates $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ non substitués ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ et Pr), possèdent des coefficients de diffusion de l'oxygène D^* assez semblables [93].

Augmenter le terme n des nickelates permet d'améliorer la conductivité électronique [87, 100, 101, 102] mais entraîne également une instabilité thermodynamique (en particulier pour $n > 3$). Ces matériaux suscitent un intérêt particulier car ils peuvent présenter une sur ou sous-stœchiométrie en oxygène très légèrement ajustable selon la méthode de synthèse [103]. Toutefois, il existe très peu de données sur leur conductivité ionique et leur mécanisme n'est pas connu.

Tous les composés n'ayant pas pu être étudiés dans le cadre de ce travail, nous avons sélectionné pour cette étude les matériaux de structure Ruddlesden-Popper suivants : $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$.

A noter que pendant le déroulement de cette thèse, plusieurs études ont confirmé l'intérêt de ces matériaux comme anode d'EHT. Il a ainsi été montré par D. Pérez-Coll *et al.* que les résistances de polarisation de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ étaient plus faibles sous polarisation anodique que cathodique [104]. Ces résultats seront comparés aux nôtres au chapitre IV. Par ailleurs M. Laguna Bercero *et al.* ont quant à eux entrepris d'utiliser $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ comme matériau d'anode associé à un électrolyte de zircone substituée au scandium et au cérium [105].

Chapitre III :

Matériaux d'anode : synthèses chimiques, caractérisations physico-chimiques et mise en forme

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des matériaux d'anode destinés à constituer les cellules étudiées aux chapitres IV et V. La synthèse chimique des différents matériaux y est décrite ainsi que plusieurs caractérisations physico-chimiques utiles pour l'application.

Dans un premier temps, cette étude a pour but de comparer les performances de différents matériaux en vue d'une utilisation comme anode d'EHT. Dans le but d'obtenir des particules de formes et de tailles similaires, afin de comparer au mieux leurs propriétés intrinsèques des matériaux, nous avons choisi d'uniformiser le mode de synthèse chimique et le mode de broyage.

Enfin, la mise en forme des couches d'électrodes sur l'électrolyte, étape très importante avant les études électrochimiques, sera présentée.

I. Synthèse chimique

I.1 Choix de la voie de synthèse

Le choix de la méthode de synthèse a été fait selon les critères suivants :

- permettre d'obtenir tous les matériaux sélectionnés par la même voie
- obtenir des particules de petite taille afin que les électrodes finales aient la plus grande surface active, tout en minimisant les étapes de broyage

Les synthèses par voie liquide, contrairement à celles par voie solide, permettent en principe d'obtenir les phases désirées relativement rapidement (elles nécessitent moins d'étapes de recuit). Parmi ces différentes voies, la synthèse dite "nitrate-citrate" a été retenue pour sa simplicité de mise en œuvre, en particulier pour des phases comportant un grand nombre de cations.

I.2 Description de la synthèse nitrate-citrate

Dans un premier temps, les précurseurs de type carbonate ou oxyde (*cf.* Tableau III.1) ont été déshydratés par traitement thermique, à respectivement 120 et 900°C. Les précurseurs nitrates ont été analysés (suivi par perte de masse de la décomposition par chauffage du nitrate en oxyde simple ou bien dosage de type ICP) de manière à connaître la quantité exacte d'eau initiale qu'ils contiennent, ce taux variable constitue en effet une source importante d'erreur de pesée. Les précurseurs ont été dissous dans une solution aqueuse d'acide nitrique (~5 mol/L). La dissolution de certains précurseurs (comme le fer à l'état métallique) a nécessité une étape de chauffage supplémentaire.

Une fois qu'une solution homogène est obtenue, 1,1 mole d'acide citrique (Sigma Aldrich 99 %) est ajoutée pour chaque mole de cation. L'acide citrique joue le rôle de complexant. La solution est alors chauffée jusqu'à évaporation complète du solvant, permettant d'obtenir un gel visqueux qui, par auto-combustion, conduit à la formation de cendres constituées de précurseurs finement divisés ayant l'apparence microscopique d'une "meringue" très aérée. Ces cendres sont ensuite broyées et calcinées dans un creuset de platine sur la flamme d'un bec Bunsen afin d'éliminer les résidus carbonés ou nitrés encore présents. La poudre très réactive ainsi obtenue [106] est ensuite pastillée avant de subir le ou les recuits sous air nécessaires à l'obtention de la phase désirée. Dans certains cas deux, voire trois cycles de broyage-recuit ont été nécessaires.

A noter que, comme suggéré dans la littérature, les recuits effectués pour obtenir la phase $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ont été réalisés sur poudre non pastillée et sous flux d'oxygène [100]. Dans ce cas, l'objectif était d'offrir à la poudre une grande surface de réaction vis-à-vis du gaz.

La nature des précurseurs, les durées et températures de traitements thermiques utilisées pour chacun des matériaux sont récapitulées au tableau III.1.

Tableau III.1. Récapitulatif des traitements thermiques sous air des composés étudiés.

Composé	Précurseurs utilisés	Température (°C)	Durée totale (h)
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	Poudre commerciale : Marion Technologies		
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	La_2O_3 (Aldrich, 99.9 %) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Acros Organics, 99,9 %)	950	8
$\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$	Nd_2O_3 (Aldrich, 99,9 %) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Acros Organics, 99,9 %)	1000 [*]	40 [*]
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$	La_2O_3 (Aldrich, 99.9 %) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Acros Organics, 99,9 %)	1080	8
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF)	La_2O_3 (Aldrich, 99.9 %)	900 ^{\$}	2 ^{\$}
	SrCO_3 (Rectapur, 99 %)	1200	48
	Fe (Merck, 99 %)		
$(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF lacunaire)	La_2O_3 (Aldrich, 99.9 %)	900 ^{\$}	10 ^{\$}
	SrCO_3 (Rectapur, 99 %)	900	10
	Fe (Merck, 99 %)	1100	40
		1200	48
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN)	La_2O_3 (Aldrich, 99.9 %)		
	SrCO_3 (Rectapur, 99 %)	1100	26
	Fe (Merck, 99 %)	1200	48
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Acros Organics, 99,9 %)		
$(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN lacunaire)	La_2O_3 (Aldrich, 99.9 %)	900 ^{\$}	10 ^{\$}
	SrCO_3 (Rectapur, 99 %)	900	10
	Fe (Merck, 99 %)	1100	40
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Acros Organics, 99,9 %)	1200	48

* : Traitement sous flux d'oxygène, sur poudre non pastillée.

\$: Traitement sur poudre non pastillée.

La pureté de chacune des phases à l'issue des traitements thermiques a été vérifiée par diffraction de rayons X sur poudre à l'aide un appareil Panalytical utilisant les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Il est à noter que les matériaux ont été obtenus purs au sens des rayons X, à l'exception de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$ dont le diagramme RX laisse apparaître la présence de LaSrFeO_4 malgré les recuits effectués.

II. Caractérisations physico-chimiques

Deux types de caractérisations physico-chimiques ont été réalisés sur les différents composés. Une première étude a consisté à suivre l'évolution de la stœchiométrie en oxygène des différentes phases sous air, en fonction de la température. La seconde concerne la réactivité chimique des différents composés vis-à-vis du matériau d'électrolyte choisi pour cette étude : 3YSZ (zircone stabilisée par 3 mol % d'oxyde d'yttrium).

II.1 Stœchiométrie en oxygène

Comme décrit au chapitre II, les phases sélectionnées pour cette étude sont toutes caractérisées par un écart à la stœchiométrie en oxygène. Les propriétés de conduction ionique étant directement reliées à cette non-stœchiométrie, il est important de la déterminer à température ambiante, mais également à la température d'utilisation du matériau. Dans ce but, plusieurs techniques ont été mises en œuvre :

1) le dosage par oxydoréduction permet de connaître le rapport $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ et ainsi de calculer indirectement la stœchiométrie en oxygène à température ambiante du matériau.

2) la décomposition totale du matériau en oxydes simples et en métaux, réalisée en température sous flux d'Ar/H₂ et suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer directement la stœchiométrie du matériau à 20°C. La température maximale de notre appareillage étant 1000°C, il n'a pas toujours été possible d'atteindre la température de décomposition totale, nous verrons qu'il a cependant été possible d'obtenir les informations recherchées à partir des courbes d'ATG en question.

3) enfin, l'ATG sous air a permis de suivre l'évolution de la composition en oxygène en fonction de la température, grâce à la valeur de stœchiométrie initiale déterminée en 1) et 2).

Ces études ont toutes été réalisées après un recuit lent sous air sec des différentes phases.

II.1.a Dosages par oxydoréduction

La connaissance du degré d'oxydation des différents cations présents dans les composés permet de calculer la stœchiométrie en oxygène de ces derniers. Il s'agira de déterminer ici les rapports $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$, qui peuvent être obtenus par dosages chimiques. A noter qu'en ce qui concerne les phases de type LSFN, le dosage permet d'obtenir uniquement le taux moyen de cations oxydés sans pouvoir discriminer le rapport $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Néanmoins, cette limitation n'est pas gênante pour le calcul de la stœchiométrie en oxygène du matériau.

Le dosage des nickelates a été réalisé par iodométrie alors que pour celui des phases de type LSF et LSFN nous avons choisi la méthode du sel de Mohr (en raison du potentiel d'oxydoréduction élevé du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$).

Dosage iodométrique

Les calculs complets permettant de déterminer le taux de Ni^{3+} à partir des résultats du dosage et le protocole de ce dernier sont détaillés en annexe.

Les valeurs de δ obtenues par cette méthode pour les composés de type $\text{Ln}_{(n+1)}\text{Ni}_n\text{O}_{(3n+1)+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ et Nd , $n = 1$ et 3) sont reportées au tableau III.2. Pour chaque matériau, la valeur donnée est la moyenne de 3 dosages.

Dosage par la méthode du sel de Mohr

Le protocole du dosage et le calcul du taux moyen de cations au degré d'oxydation le plus élevé (*i.e.* Fe^{4+} et Ni^{3+}) sont également détaillés en annexe.

Les valeurs de δ obtenues par cette méthode (pour chaque matériau, la valeur donnée est la moyenne de 2 dosages au moins) sont également reportées au tableau III.2.

II.1.b Analyse thermogravimétrique (ATG)

Protocole de mesure

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type TA Instruments (TGA Q50). Les rampes de chauffage et de refroidissement sont de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Dans un premier temps, chaque composé a subi un cycle de chauffage sous flux d'air sec (un desséchant a été placé en entrée de montage) afin d'éliminer l'eau adsorbée. Ensuite, la décomposition thermique des

composés sous un flux d'Ar/H₂ (95/5) a été menée jusqu'à 990°C, en raison des limitations techniques de l'appareillage.

Enfin, le suivi de la stœchiométrie en oxygène des matériaux, réalisé par chauffage sous flux d'air sec, a également été réalisé jusqu'à 990°C après un premier cycle de déshydratation.

Dosage de la stœchiométrie en oxygène par réduction sous hydrogène

Généralités

Lors d'un chauffage lent sous flux d'hydrogène dilué, les matériaux oxydes se décomposent progressivement avec formation d'eau pour conduire en fin de réaction aux oxydes simples (ou bien aux métaux) des cations mis en jeu. La perte de masse résultante permet de déterminer la stœchiométrie initiale en oxygène des composés. Selon la stabilité thermique des phases étudiées, cette décomposition totale peut nécessiter des températures plus ou moins élevées. Cependant, il arrive assez souvent que le suivi thermogravimétrique laisse apparaître un ou plusieurs paliers intermédiaires qui correspondent à la stabilisation de matériaux possédant des compositions en oxygène définies. Il s'agit par exemple de la stabilisation de la phase correspondant au degré d'oxydation le plus stable pour le cation étudié (Ni²⁺ ou Fe³⁺ dans notre cas). Ainsi, connaissant la nature de la phase associée à chaque palier, nous disposons d'un second moyen de calculer la stœchiométrie initiale en oxygène du matériau.

Etant donné la grande stabilité thermique des ferro-nickelates et les limites de notre appareillage, la décomposition totale des matériaux (obtenue pour $T \gg 1000^\circ\text{C}$) n'a pu être observée. En revanche, un palier de composition intermédiaire a été atteint et a permis d'exploiter la perte de masse correspondante.

En ce qui concerne les nickelates, la réduction totale est obtenue pour $T < 700^\circ\text{C}$ et un palier intermédiaire est nettement visible, par conséquent nous obtiendrons pour chaque matériau deux valeurs de la stœchiométrie initiale en oxygène.

Réduction des nickelates

La figure III.1 montre le résultat obtenu par analyse thermogravimétrique de Nd₂NiO_{4+δ} réalisée sous flux d'Ar/H₂ (95/5). La courbe correspondante pour La₂NiO_{4+δ} est semblable et n'est donc pas reportée. En accord avec les résultats de la littérature [99, 107], deux paliers distincts et bien visibles apparaissent sur la courbe : celui correspondant à la réduction totale

du matériau ($T > 600^\circ\text{C}$) et celui correspondant à la stabilisation du composé $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4,0}$, qui ne contient que du Ni^{2+} .

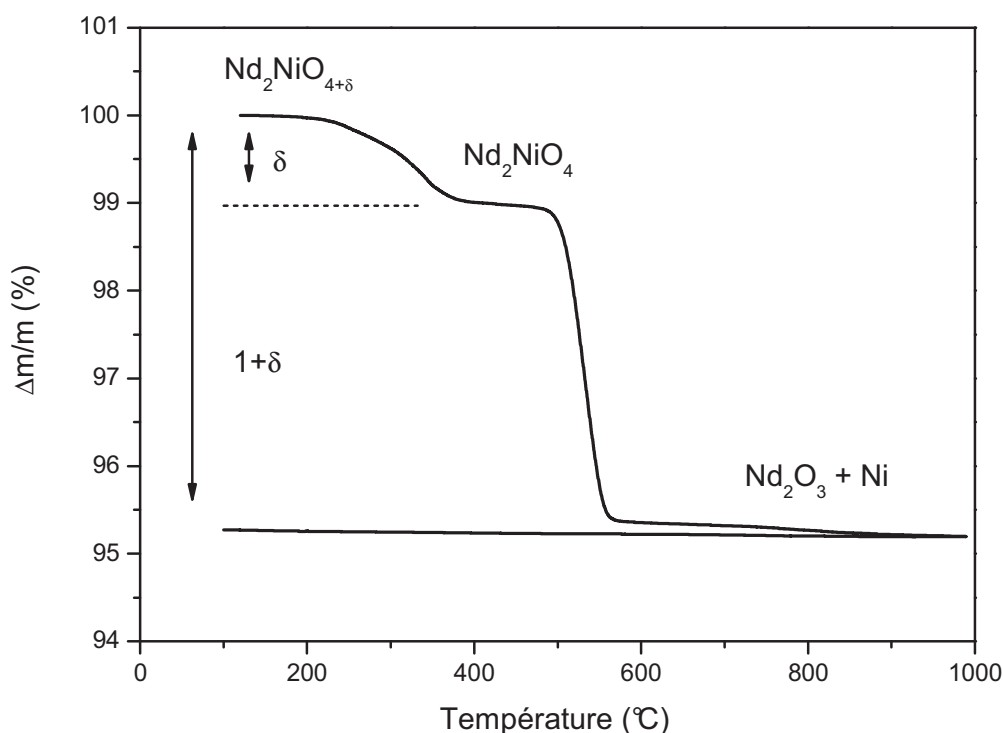


Figure III.1. Analyse thermogravimétrique de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sous Ar/H_2 5 %.

Les figures III.2 et III.3 montrent les résultats obtenus sous flux d' Ar/H_2 (95/5) pour, respectivement, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$.

Une première remarque est que la perte totale de masse est du même ordre de grandeur dans les deux cas. Cependant, la position du palier intermédiaire est différente, en accord avec des résultats antérieurs [100]. En effet, il est intéressant de noter que pour la phase au lanthane le composé intermédiaire stabilisé contient uniquement du Ni^{2+} ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$), à l'instar de ce qui se produit pour les deux nickelates précédents (terme $n = 1$ de la série), alors que pour la phase au néodyme, le composé $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ (qui contient $2/3$ de nickel au degré d'oxydation inusuel $+1$) est mis en évidence. Ce résultat est en accord avec les travaux menés par P. Lacorre [86]. Les deux nickelates de terme $n = 3$ ont donc un comportement différent dont l'origine n'est pas expliquée à ce jour.

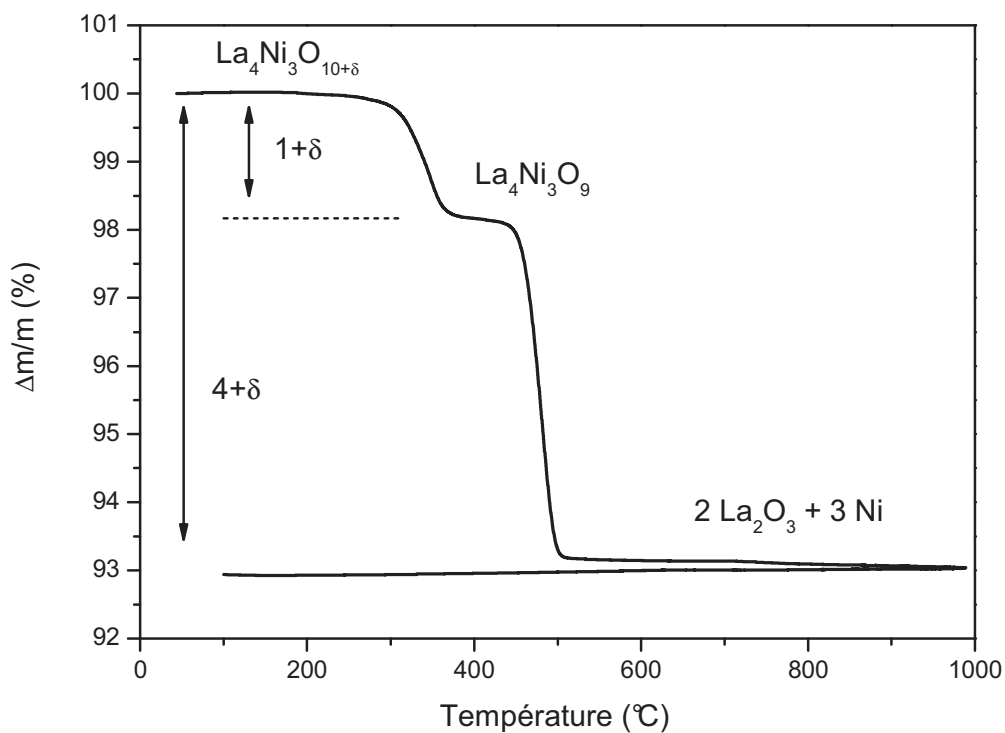


Figure III.2 Analyse thermogravimétrique de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ sous Ar/H_2 5 %.

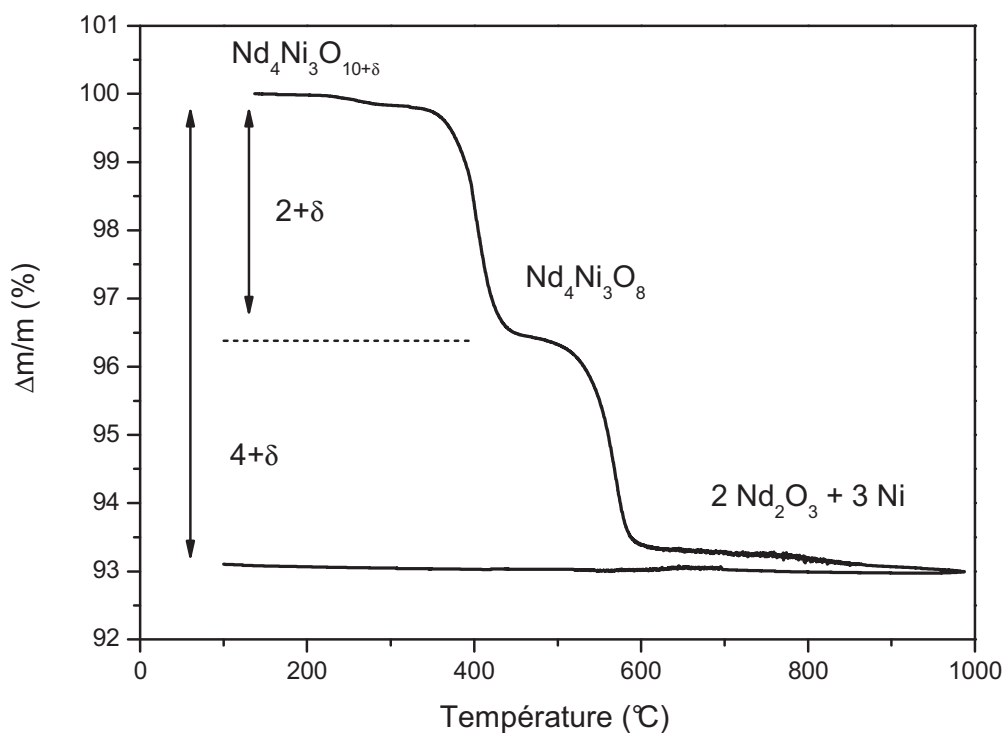


Figure III.3. Analyse thermogravimétrique de $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ sous Ar/H_2 5 %.

Les valeurs de δ obtenues pour les quatre composés de structure Ruddlesden-Popper sont en accord avec les données antérieures de la littérature, et sont reportées au tableau III.2.

Réduction des ferro-nickelates

La figure III.4 montre le résultat obtenu pour $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Sur cette courbe, il est évident que la température maximale accessible grâce à notre appareillage ne permet pas l'obtention de la décomposition complète du composé. Pour obtenir une décomposition totale de ce matériau en La_2O_3 , SrO , Fe et Ni , la perte de masse devrait être d'environ 12 % alors qu'elle n'est ici que d'environ 6 %.

Néanmoins, on note la présence d'un palier très bien défini entre 450 et 700°C qui traduit la présence d'une composition intermédiaire de grande stabilité. En faisant l'hypothèse que cette composition correspond à la présence de fer et de nickel uniquement aux états oxydation +3 et +2 respectivement, soit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{2,7}$, la composition initiale du composé à température ambiante calculée est : $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3,0}$, ce qui est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature [84, 85].

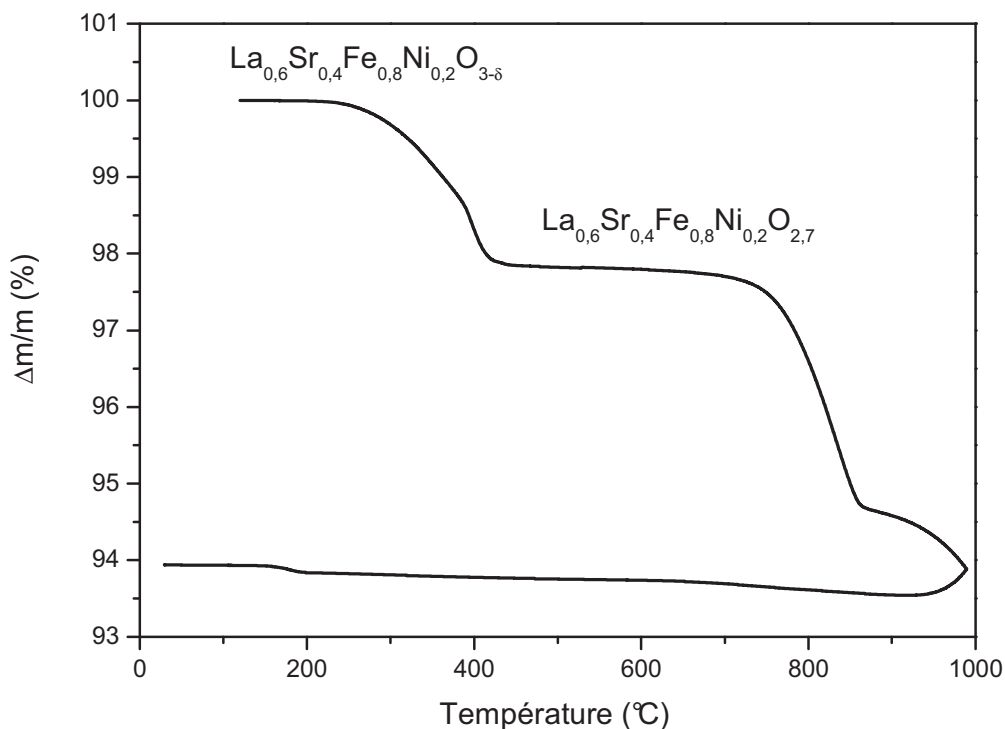


Figure III.4. Analyse thermogravimétrique de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ sous Ar/H_2 5 %.

Le même type de courbes a été obtenu pour les trois autres compositions étudiées. Les valeurs de δ ainsi obtenues sont reportées au tableau III.2.

Tableau III.2. Stœchiométrie en oxygène à température ambiante déterminée par analyse chimique (oxydoréduction) et analyse thermogravimétrique sous Ar/H₂.

Composé	Analyse par dosage par oxydoréduction	Analyse thermogravimétrique
Nd ₂ NiO _{4+δ}	4,21	4,23*
La ₂ NiO _{4+δ}	4,19	4,16*
Nd ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	10,08	10,02*
La ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	10,04	10,06*
(La _{0,6} Sr _{0,4}) _{0,95} FeO _{3-δ}	3,0	3,0
La _{0,6} Sr _{0,4} Fe _{0,8} Ni _{0,2} O _{3-δ}	2,96	3,0
(La _{0,6} Sr _{0,4}) _{0,95} Fe _{0,8} Ni _{0,2} O _{3-δ}	2,9	2,95

* : Moyenne des deux valeurs obtenues : par perte de masse totale et en utilisant le palier de décomposition intermédiaire.

D'une manière générale, un bon accord est obtenu entre les valeurs de stœchiométrie en oxygène déterminées via les analyses chimiques et celles issues de la réduction des matériaux. Pour la suite du travail, la valeur considérée pour un composé donné sera la moyenne entre ces deux résultats pour les termes $n = 1$ et 3 de la série de Ruddlesden-Popper et la valeur obtenue par dosage par oxydoréduction pour les composés de type LSF et LSFN (la précision de l'analyse par thermogravimétrie étant dans ce cas moindre).

En ce qui concerne le composé La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-δ}, en raison de la présence d'une phase impureté mise en évidence par diffraction des rayons X, ces analyses auraient été inutiles et n'ont donc pas été effectuées. Selon la littérature [108], la stœchiométrie à température ambiante de ce composé est proche de 2,97.

Les composés de structure perovskite sont donc très légèrement sous-stœchiométriques (voire stœchiométriques) en oxygène à température ambiante. Notons que le composé de type LSFN lacunaire en cations sur le site A est plus déficitaire en oxygène que le composé non-lacunaire, conformément à ce qui était escompté.

Les matériaux de type Ln₂NiO_{4+δ} sont largement sur-stœchiométriques en oxygène, comme déjà observé [98].

Enfin, les composés de type Ln₄Ni₃O_{10+δ} possèdent une stœchiométrie en oxygène proche de 10, également en accord avec la littérature [103].

Evolution de la stœchiométrie en oxygène sous air en fonction de la température

Grâce aux valeurs reportées dans le tableau III.2 et à une analyse thermogravimétrique sous air sec, il est possible de déterminer la stœchiométrie en oxygène de chacun des matériaux en fonction de la température. Les résultats obtenus sont reportés aux figures III.5 à III.7.

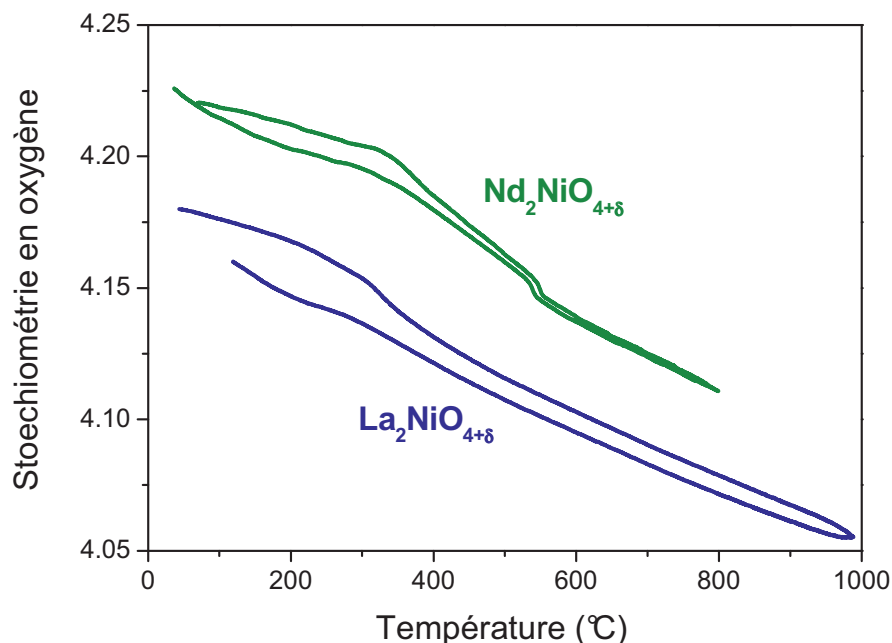


Figure III.5. Evolution de la stœchiométrie en oxygène des composés $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction de la température, sous air sec.

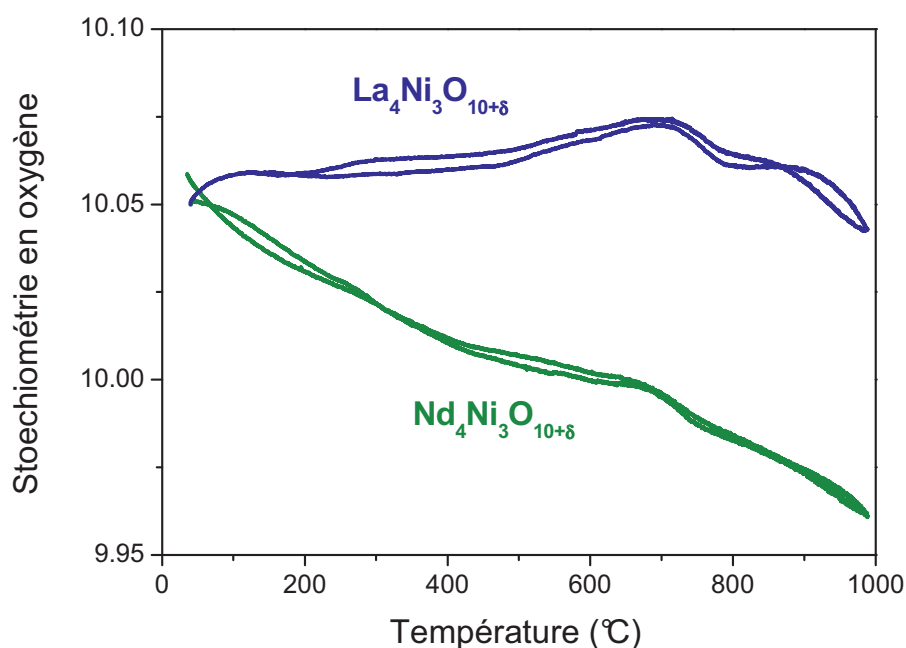


Figure III.6. Evolution de la stœchiométrie en oxygène des composés $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ en fonction de la température, sous air sec.

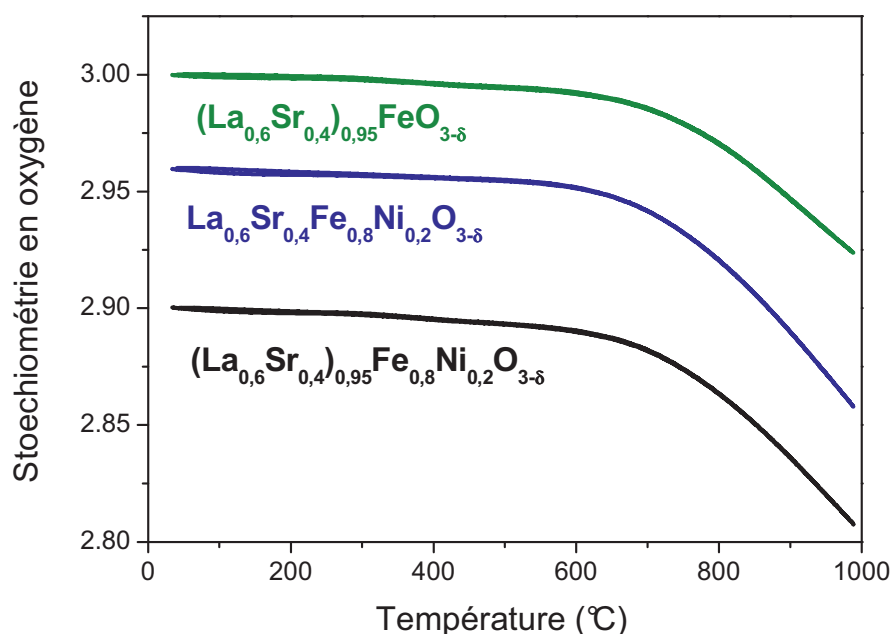


Figure III.7. Evolution de la stoechiométrie en oxygène des composés de type LSF et LSFN en fonction de la température, sous air sec.

Les courbes relatives aux composés de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ comportent une faible hystérésis déjà observée par ailleurs [85]. L'accident visible autour de 500°C sur la courbe de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est associé à une transition structurale accompagnée d'une perte en oxygène [109].

Notons que sur toute la gamme de température étudiée, ces deux composés conservent une importante sur-stoechiométrie en oxygène.

Les deux composés de type $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ont des comportements thermiques différents. En effet, la stoechiométrie en oxygène de $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ diminue lorsque la température augmente, alors que celle de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ reste quasiment constante.

Enfin, les trois matériaux de structure perovskite, de type LSF et LSFN ont des comportements thermiques similaires. Leur sous-stoechiométrie en oxygène reste quasiment constante jusqu'à une température de l'ordre de 600°C, puis diminue régulièrement.

II.2 Réactivité chimique vis-à-vis de l'électrolyte

La seconde étude sur les composés sélectionnés a consisté à examiner leur réactivité chimique à haute température avec le matériau d'électrolyte 3YSZ. En effet, ces matériaux doivent être compatibles entre eux à la température de fonctionnement de l'électrolyseur ; une réactivité chimique lors du fonctionnement EHT conduisant à la formation d'une phase isolante entraînerait la diminution progressive des performances de la cellule. De plus, une bonne compatibilité chimique est souhaitée à la température de frittage (ou "accrochage") ; l'idéal étant la formation à l'interface électrode/électrolyte d'une phase ne pénalisant pas les propriétés électrochimiques de la cellule.

Pour chacun des composés, un mélange constitué de 50 % en masse du matériau d'électrolyte et de 50 % du matériau d'électrode a été rendu homogène par broyage au mortier. Deux pastilles ont été confectionnées pour chaque matériau d'anode.

La première a été maintenue à 700°C sous air pendant une semaine afin de simuler la température de fonctionnement d'un électrolyseur. La seconde a été portée à 1100°C sous air pendant 3 heures afin de simuler le cycle thermique d'accrochage du matériau d'électrode sur l'électrolyte (*cf.* Paragraphe III.4 de ce chapitre). A l'issue de ces traitements thermiques, chaque pastille a été broyée et analysée par diffraction des rayons X.

Notons que ce type d'étude correspond volontairement à des conditions de réactivité chimique très sévères de façon à exacerber les phénomènes pouvant avoir lieu lors de l'accrochage des électrodes sur l'électrolyte ou lors du fonctionnement.

Le tableau III.3 récapitule les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur les mélanges anode / 3YSZ après les traitements thermiques sous air. Dans ce tableau, le terme de "réactivité modérée" est utilisé lorsque les phases formées restent minoritaires comparativement aux phases initiales. A l'inverse, le terme de "réactivité importante" est utilisé lorsque les phases formées sont majoritaires.

Tableau III.3. Réactivité des matériaux d'anode vis-à-vis de 3YSZ sous air.

Composé	Phases en présence, en plus des phases initiales	
	Après 7 jours à 700°C	Après 3 heures à 1100°C
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$	<i>Pas de réaction</i>	<i>Réactivité modérée</i> SrZrO_3
$(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{FeO}_{3-\delta}$	<i>Pas de réaction</i>	<i>Réactivité modérée</i> SrZrO_3
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	<i>Pas de réaction</i>	<i>Réactivité modérée</i> SrZrO_3 , NiO
$(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	<i>Pas de réaction</i>	<i>Réactivité modérée</i> SrZrO_3 , NiO
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	<i>Pas de réaction</i>	<i>Réactivité importante</i> $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ZrO_2 , NiO , $\text{Nd}_2\text{Zr}_6\text{O}_{15}$
$\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$	<i>Pas de réaction</i>	<i>Réactivité importante</i> $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ZrO_2 , NiO , Nd_2NiO_4 , $\text{Nd}_2\text{Zr}_6\text{O}_{15}$
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	<i>Pas de réaction</i>	<i>Réactivité importante</i> $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ZrO_2 , NiO , LaNiO_3 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$	<i>Pas de réaction</i>	<i>Réactivité importante</i> $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ZrO_2 , NiO

Les matériaux de structure pérovskite ne réagissent pas avec YSZ après une semaine à 700°C sous air. En revanche, lorsque les échantillons sont portés à 1100°C durant 3 heures, une phase isolante de type SrZrO_3 apparaît, dont la quantité reste néanmoins bien inférieure à celle du matériau d'anode. Notons avec la phase substituée au nickel la présence en plus d'une faible proportion de NiO . En plus de l'apparition de ces nouvelles phases, les raies correspondant aux matériaux d'électrode sont décalées vers les petits angles ce qui traduit une augmentation du volume de la maille cristalline, et suggère l'insertion d'atomes (certainement de zirconium) provenant du matériau d'électrolyte. Des études de la réactivité chimique de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$ vis-à-vis de la zircone stabilisée sous sa forme cubique par 8 mol % d' Y_2O_3 [68, 70] rapportent également la même observation.

Les termes $n = 1$ et 3 de la série de Ruddlesden-Popper ne révèlent aucune réactivité après le traitement thermique à 700°C durant une semaine. En revanche, le traitement à la température d'accrochage de l'électrode entraîne une forte réaction avec 3YSZ. En effet la phase majoritaire formée pour les quatre compositions est la phase pyrochlore $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Ces résultats permettent de conclure que pour des conditions de fonctionnement "standard" d'anode d'électrolyseur (700°C sous air), les matériaux sélectionnés pour cette étude ne réagissent pas avec le matériau d'électrolyte, en l'absence de courant. Néanmoins, une réactivité chimique plus ou moins importante pour une température correspondant au traitement thermique utilisé pour l'étape d'accrochage a été mise en évidence et les produits de réaction majoritaires (SrZrO_3 et $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) sont de mauvais conducteurs électroniques. Le phénomène est plus marqué dans le cas des nickelates. La suite de nos travaux permettra de juger si les tests de réactivité proposés sont trop sévères (le mélange intime des deux composés porté en température accélère très fortement l'éventuelle réactivité dans une cellule), ou bien si au contraire cette réactivité à l'interface joue un rôle globalement positif sur l'adhérence entre les deux matériaux en dépit de la présence de phases isolantes.

III. Mise en forme des électrodes

Les composés obtenus (*cf.* Tableau III.1) ont ensuite été mis en forme afin d'élaborer les demi-cellules symétriques et les cellules complètes nécessaires aux études électrochimiques. Dans les deux cas, les cellules sont constituées à partir d'un électrolyte support de type 3YSZ.

Comme déjà mentionné, l'étude sur demi-cellules symétriques (*cf.* Chapitre IV) a pour but de comparer les propriétés intrinsèques des matériaux sélectionnés. Afin que la mise en forme n'influence pas ces résultats, un protocole commun à tous les composés a été utilisé pour réaliser les électrodes.

III.1 Broyage des matériaux après synthèse

La taille des particules constituant l'électrode est un paramètre très influant sur ses performances électrochimiques. Plus la taille des particules est petite, plus la surface active est élevée.

Pour notre étude comparative, une taille de particules de l'ordre de 1,5 μm (entre 1 et 2 μm) a été choisie. Pour atteindre cet objectif, chacune des compositions étudiées a été broyée à l'aide d'un broyeur planétaire, dans l'éthanol, afin d'éviter tout échauffement lors de l'opération.

Après chaque broyage, la taille des particules et leur dispersion ont été mesurées par granulométrie laser (Mastersizer 2000 Malvern Instruments). Les mesures ont été réalisées dans une solution d'éthanol. La figure III.8 montre un exemple de dispersion de la taille de particules de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ après broyage.

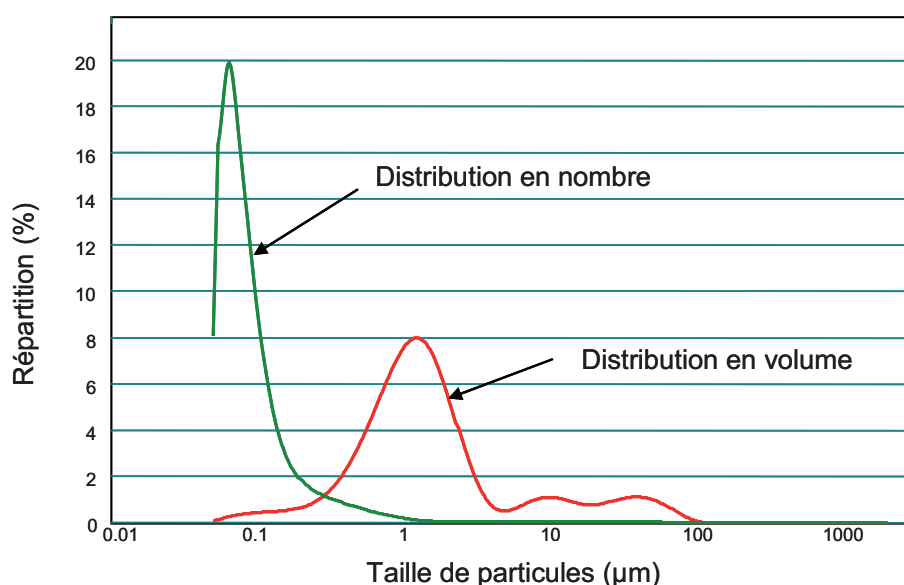


Figure III.8. Distribution de la taille de particules de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ après broyage.

En employant ce procédé de broyage, il a été constaté expérimentalement que le plus grand nombre de particules avait une taille comprise entre 1 et 2 μm . Sur la figure III.8 il est également visible qu'une faible proportion en volume est d'une taille d'environ 0,1 μm . La présence d'agglomérats est également visible (~10 à 50 μm).

Dans le tableau III.4 sont reportées pour chacun des composés les valeurs de la taille médiane des particules en volume ($D_v(0,5)$) à l'issue du broyage.

Tableau III.4. Tailles médianes en volume des particules obtenues après broyage pour chaque composition. Ces mesures ont été réalisées par granulométrie laser.

Composé	$D_v(0,5)$ (μm)
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$	2,0
$(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{FeO}_{3-\delta}$	2,1
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	2,0
$(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,95}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1,7
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (poudre commerciale)	1,3
$\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$	1,4
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	1,6
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$	1,3

III.2 Description des méthodes de dépôt des électrodes

Les électrodes déposées doivent être planes, fines (épaisseur de l'ordre de 30 μm) et poreuses. Deux techniques de dépôt ont été utilisées, chacune d'elles met en jeu une encre associant les matériaux d'électrode à des composés organiques. Pour les électrodes de petite superficie étudiées au chapitre IV, nous avons choisi de déposer l'encre à l'aide d'un pinceau. Etant données la fragilité des substrats d'électrolyte (100 μm d'épaisseur) et la complexité de la géométrie choisie, cette méthode a été la seule envisageable pour les demi-cellules symétriques.

Pour les cellules de plus grande taille et pour obtenir des dépôts homogènes et reproductibles, la méthode choisie a été la sérigraphie. Cette technique de laboratoire dérive d'une des techniques d'impression mise en œuvre dans l'industrie. Elle emploie un appareillage constitué de deux éléments principaux : un masque qui détermine la forme à imprimer, et une raclette en polymère souple.

Le masque est constitué d'une grille métallique (la taille des mailles est choisie en fonction de la viscosité de l'encre et de l'épaisseur désirée de dépôt) que l'encre peut traverser sous l'action de la raclette. De manière à ne déposer de l'encre que sur les surfaces désirées, le masque est partiellement obstrué par un polymère.

L'épaisseur de l'électrode dépend du taux de charge de l'encre, de la taille des particules, du nombre de passages ainsi que de l'épaisseur du masque de sérigraphie.

III.3 Préparation des encres

Les encres utilisées pour la sérigraphie doivent être thixotropes, c'est-à-dire que leur viscosité doit diminuer lorsque les contraintes imposées (action de la raclette) augmentent. En effet, il faut que l'encre soit assez liquide pour passer au travers du masque de sérigraphie, mais également assez visqueuse pour garder la forme du masque une fois déposée sur l'échantillon.

Deux types d'encre ont été utilisés. La composition massique du premier, utilisé pour les dépôts à réaliser au pinceau est la suivante : 48% du matériau d'électrode, 4% d'éthyl-cellulose et 48% de terpinéol.

Un second type d'encre a été spécialement mis au point à l'ICMCB pour la sérigraphie de matériaux oxydes du type de ceux étudiés ici. Un long travail réalisé en parallèle de cette thèse a permis cette optimisation. La composition de cette encre est confidentielle.

III.4 Frittage des électrodes sur l'électrolyte

Le frittage des électrodes sur l'électrolyte (ou "accrochage") est une étape très délicate. L'optimisation complète de la mise en forme d'une électrode de composition donnée nécessiterait un travail individualisé concernant, au moins, la maîtrise de la granulométrie de la poudre et du cycle de frittage associé, qui doit permettre d'obtenir l'adhérence de la couche, en mettant aussi à profit un rôle positif que jouerait la réactivité chimique limitée entre électrode et électrolyte.

Devant la complexité du problème pour nos huit compositions, nous avons adopté un cycle thermique standard, décrit à la figure III.9. Tout d'abord, la vitesse de chauffe est lente jusqu'à 400°C de façon à faciliter l'élimination des composés organiques. Ensuite, par expérience une température supérieure à 1000°C semble indispensable pour réussir l'accrochage de ces électrodes sur YSZ. Enfin, de façon à ne pas exacerber la réactivité chimique entre les matériaux, nous avons choisi de limiter la température maximale à 1100°C, et ce pendant 3h.

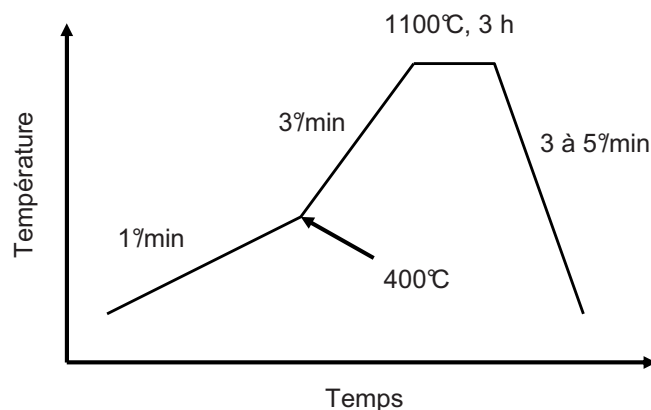


Figure III.9. Cycle thermique d'accrochage sous air des matériaux d'anode sur l'électrolyte 3YSZ.

Il s'est finalement avéré que ce cycle d'accrochage n'est pas optimal pour les phases de type perovskite, et en particulier LSFN. En effet, à l'issue de ce traitement thermique, ces matériaux n'ont pas une tenue mécanique suffisante et les électrodes correspondantes se délaminent facilement, faussant les caractérisations électrochimiques.

IV. Conclusions

Tous les composés sélectionnés pour ce travail ont été préparés en mettant en œuvre la synthèse par voie liquide dite "nitrate-citrate". Seul $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$ n'a pu être obtenu parfaitement pur après analyse par diffraction X (présence de la phase LaSrFeO_4).

La stœchiométrie en oxygène de ces composés a ensuite été déterminée en fonction de la température par analyses thermogravimétriques et chimiques. Les valeurs de stœchiométrie en oxygène des composés à température ambiante (étudiés dans un état thermodynamique stable et reproductible, de référence) ont ainsi été obtenues par deux méthodes différentes. Les résultats sont d'une part très proches l'un de l'autre, et d'autre part en bon accord avec les valeurs de la littérature.

D'une manière générale, les matériaux de structure pérovskite sont légèrement sous-stœchiométriques en oxygène, ce déficit augmentant notablement avec la température. En revanche, les nickelates $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (termes $n = 1$ de la série de Ruddlesden-Popper) sont largement sur-stœchiométriques, si bien qu'en dépit de la perte d'oxygène qui se produit au cours du chauffage, les matériaux conservent une sur-stœchiométrie en oxygène assez élevée à la température d'utilisation (600 - 800°C). Enfin, les matériaux de type $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ (termes

$n = 3$ de la série de Ruddlesden-Popper) sont à température ambiante très légèrement sur-stœchiométriques en oxygène. Notons cependant que le comportement thermique du matériau à base de lanthane diffère de celui du matériau à base de néodyme. En effet, alors que dans le premier cas la composition en oxygène reste quasiment constante, dans le second elle évolue d'une manière assez similaire à celle des deux nickelates précédents (termes $n = 1$). Notons que les trois composés, $\text{La}_2\text{Ni}_4\text{O}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, échangent environ 0,1 mole d'oxygène avec l'atmosphère entre 20 et 1000°C. En outre, cet échange d'oxygène intervient dès le début du cycle de chauffage, ce qui semble témoigner d'une bonne mobilité de l'oxygène, même à des températures très modérées.

Ces évolutions thermiques, différentes selon les matériaux étudiés, permettront d'apporter, dans la suite de ce travail, des éléments de compréhension pour mieux appréhender les comportements électrochimiques de chacun d'entre eux.

Des études de réactivité chimique entre les matériaux d'électrode et l'électrolyte ont été menées à deux températures, la première correspondant à la température de frittage employée lors du cycle thermique (1100°C), la seconde à la température de travail des électrodes (700°C). Dans les deux cas, des mélanges intimes de poudres ont été portés en température, ce qui correspond à des conditions de tests très sévères. La réactivité chimique est importante uniquement dans le cas des nickelates après un maintien des mélanges à 1100°C pendant 3 heures, des phases isolantes telles que $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ apparaissant. Il est à noter qu'une réactivité minimale est cependant requise pour favoriser l'accrochage de l'électrode sur le substrat 3YSZ. Les mesures électrochimiques permettront de conclure sur la pertinence de ces mesures de réactivité et de savoir si les phases isolantes formées sont pénalisantes ou bien si au contraire la réactivité chimique observée lors du cycle de mise en forme des matériaux est favorable pour améliorer la qualité des interfaces mises en jeu.

Les matériaux ont ensuite tous été mis en forme sur des substrats de 3YSZ, en suivant volontairement le même protocole (broyage des poudres, dépôt, frittage) afin de réaliser les demi-cellules et cellules nécessaires aux études électrochimiques. Même si une optimisation de la mise en forme des électrodes n'a pu être menée dans le cadre de cette thèse, faute de temps, cette démarche a été imaginée dans le but de pouvoir comparer *a minima* les performances électrochimiques des matériaux qui sont décrites dans le chapitre IV.

Chapitre IV :

Mesures électrochimiques sur demi-cellules sous atmosphère unique

I. Objectif de cette étude

L'objectif de l'étude décrite dans ce chapitre est de déterminer parmi les matériaux de la liste définie précédemment, le plus approprié pour une utilisation comme anode d'électrolyseur haute température avec 3YSZ comme électrolyte. Pour cela, le comportement électrochimique de chacun de ces matériaux a été étudié dans des conditions aussi proches que possible de celles qui lui seront imposées en fonctionnement réel.

Dans la littérature, différentes études équivalentes ont été menées dans le but de comparer plusieurs matériaux avant leur intégration comme anode d'électrolyseur haute température. Bien souvent, ces études se déroulent en deux étapes :

- dans un premier temps, les propriétés électriques et électrochimiques des divers matériaux (conductivité totale, résistance de polarisation d'électrode, *etc.*) sont déterminées soit sur le matériau seul, soit associé au matériau d'électrolyte sous forme de cellules symétriques (même matériau d'électrode de part et d'autre de l'électrolyte) à $i_{dc} = 0$ [71, 105]. Parfois, ces études électrochimiques préliminaires sont complétées par une étude de la réactivité chimique des matériaux vis-à-vis de l'électrolyte [59].

- dans un second temps, les matériaux sélectionnés sont directement intégrés à des cellules complètes d'électrolyse de l'eau haute température et les performances électrochimiques de ces dernières sont déterminées en conditions réelles. Certaines études présentent même une intégration directe en cellules complètes, sans étude préliminaire [62].

Ce type de travaux, pourtant largement répandu présente néanmoins certains défauts. Tout d'abord, la détermination des propriétés électrochimiques des matériaux à $i_{dc} = 0$ n'est pas systématiquement représentative de ces mêmes propriétés lors du fonctionnement réel d'une

cellule d'électrolyse sous courant. Il se peut donc qu'un matériau sélectionné dans ces conditions ait des performances médiocres après étude en cellule complète. Le passage direct à l'utilisation en cellules complètes des matériaux ainsi sélectionnés entraîne donc la mise en œuvre de moyens techniques lourds (mise en forme complexe des électrodes, utilisation d'un banc de mesures coûteux), sans pour autant assurer des résultats conformes aux attentes.

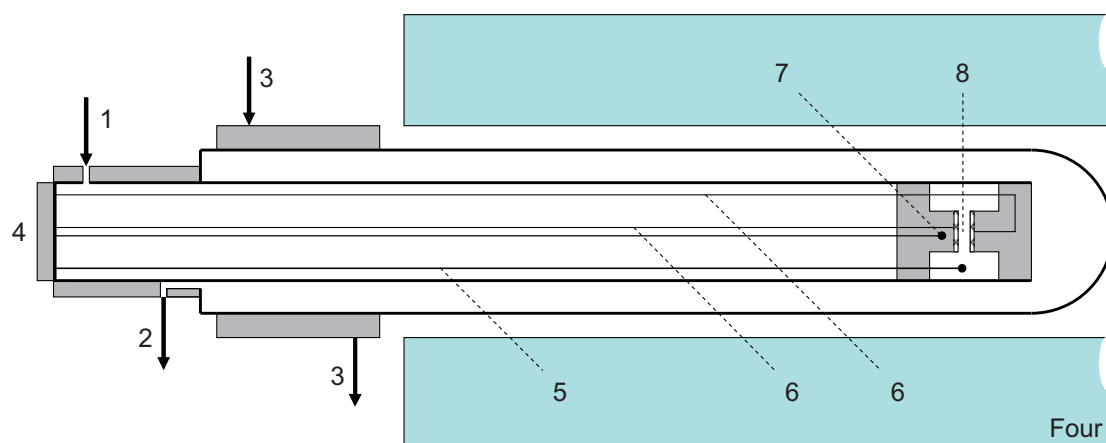
Aussi, l'étude présentée dans ce chapitre permet, tout en utilisant une mise en œuvre relativement simple, la caractérisation des propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode dans des conditions de température, de gaz, mais aussi de polarisation, identiques à celles subies par un matériau d'anode d'électrolyseur haute température en fonctionnement.

Ainsi, chacun des matériaux sélectionnés a non seulement été étudié en demi-cellule symétrique à $i_{dc} = 0$, mais aussi sous polarisation continue grâce à un appareillage intégrant une électrode de référence. Cette stratégie a également été choisie par d'autres groupes de recherche, ces derniers utilisant des géométries de mesure parfois différentes [63, 104].

Dans le but de comparer ces matériaux de la façon la plus rigoureuse possible, tous les composés ont été obtenus par la même voie de synthèse, ont été mis en forme de la même manière (*cf.* Chapitre III) et ont été étudiés dans les mêmes conditions, sur le même banc de mesure.

II. Description du banc de mesure

Pour réaliser ce travail, un montage spécifique de mesures à trois électrodes, schématisé à la figure IV.1, a été élaboré à l'ICMCB. Cet appareillage mono-atmosphère permet de réaliser des caractérisations électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance complexe) à des températures comprises entre l'ambiante et 900°C, et ce sous atmosphère contrôlée.



- | | |
|---|--|
| 1 : Entrée gaz | 5 : Fil de référence |
| 2 : Sortie gaz | 6 : Fils d'amenée de courant aux grilles de collectage |
| 3 : Refroidissement par circulation d'eau | 7 : Thermocouple |
| 4 : Connecteurs | 8 : Position de l'échantillon |

Figure IV.1. Schéma de principe du banc utilisé pour les mesures sur demi-cellules symétriques sous atmosphère unique.

Ce dispositif de mesures a été conçu de manière à pouvoir être placé à l'intérieur d'un four tubulaire. La canne de mesure s'insère dans une gaine en alumine dense pouvant être hermétiquement close. Un balayage gazeux peut être imposé à l'intérieur de cette gaine. Cette canne de mesure est constituée de tubes d'alumine et d'une tête en stumatite. Les fils et grilles de collectage du courant (225 mailles/cm^2) sont en platine. Pour la mesure de la température, un thermocouple de type S (Pt/Pt-Rh 10%) est situé à proximité de l'échantillon.

III. Mesures électrochimiques réalisées

Deux types de mesures électrochimiques ont été utilisés : des mesures sous courant continu et des mesures sous courant alternatif. Les mesures sous courant continu permettent de se rapprocher des conditions dans lesquelles se trouvera le matériau en fonctionnement EHT. Les mesures sous courant alternatif (spectroscopie d'impédance électrochimique : SIE) permettent quant à elle de déconvoluer les mesures réalisées sous courant continu et ainsi de déterminer la contribution spécifique de chaque élément de la cellule de mesure.

III.1 Mesures en courant continu

Les mesures en courant continu ($i_{ac} = 0$) permettent d'obtenir les courbes de polarisation (densité de courant en fonction de la tension) d'une électrode. L'appareillage de mesure

(Autolab PGSTAT 30) présentant une meilleure précision en mode potentiostatique, c'est ce dernier qui a été utilisé pour toute cette étude.

Ces mesures peuvent être réalisées de façon "statique" en imposant une tension constante dans le temps. La réponse du système à ce type de mesure n'est pas instantanée, un temps de stabilisation est nécessaire pour atteindre un état d'équilibre. Une étude préliminaire a donc consisté à déterminer la durée de stabilisation nécessaire en fonction de la tension imposée et en fonction de la température.

Le second type de mesure dit en mode "dynamique" (voltamétrie à balayage) consiste à soumettre le système à une tension variant à vitesse constante dans le temps. Ces mesures ont l'avantage de ne pas soumettre les échantillons à des variations brutales de courant comme cela peut être le cas lors des mesures "statiques", lors du passage d'un palier à un autre. Mais la vitesse de balayage doit être suffisamment lente pour assurer une réponse électrochimique significative du système étudié.

III.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance (SIE) est une méthode de mesure électrique permettant, dans le cas d'études d'architectures complexes (par exemple un assemblage électrolyte/électrodes), de pouvoir dissocier de la résistance globale du système, la contribution de chaque élément la constituant.

Cette technique de mesure consiste à appliquer au système étudié une tension alternative ($E(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$) et à mesurer le courant résultant ($I(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \Phi)$), également alternatif. Le rapport de ces deux grandeurs est appelée impédance du système ($Z(\omega)$) et varie en fonction de la pulsation (ω) du signal d'entrée.

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{IV.1})$$

$Z(\omega)$ est un nombre complexe pouvant être représenté en coordonnées polaires par son module ($|Z|$) et sa phase (Φ), ou en coordonnées cartésiennes par ses parties réelle ($\text{Re}(Z) = Z'$) et imaginaire ($\text{Im}(Z) = Z''$).

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' = |Z| \cos \Phi + i|Z| \sin \Phi \quad (\text{IV.2})$$

La représentation utilisée dans ce document est la représentation de Nyquist dans laquelle, pour chaque pulsation, l'opposé de la partie imaginaire ($-Z''$) est reportée en fonction de la partie réelle (Z'). En traçant l'extrémité de chaque vecteur impédance, une courbe caractéristique du système étudié est obtenue. En utilisant des logiciels adaptés, il est possible de décrire les résultats obtenus à l'aide de circuits électriques équivalents. Cette modélisation permet de quantifier les différents paramètres de la cellule étudiée.

Dans le cas d'un circuit équivalent associant en parallèle une résistance (R) et une capacité (C) (cf. Figure IV.2.a), le diagramme d'impédance correspondant présente un demi-cercle dans le plan de Nyquist (cf. Figure IV.2.b).

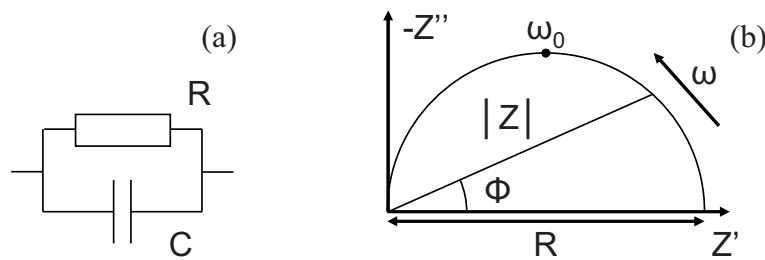


Figure IV.2. Exemple de circuit électrique équivalent (a) et son diagramme d'impédance associé (b).

Après avoir mesuré le diagramme d'impédance de ce système, il est alors possible, par une méthode de régression, de déterminer les valeurs de R et de C associées, ainsi que la pulsation caractéristique de cette contribution (ω_0), ces trois grandeurs étant liées par la relation suivante :

$$\omega_0 \times C \times R = 1 \quad (\text{IV.3})$$

avec $\omega_0 = 2 \pi f_0$, f_0 étant la fréquence caractéristique de la contribution associée.

Dans le cadre de notre étude, les contributions mesurées sont généralement décentrées par rapport à l'axe des réels. Pour en tenir compte, l'impédance équivalente utilisée n'est pas une capacité, mais un élément de type CPE (Constant Phase Element), pour lequel, un terme n

prend en compte l'angle de dérivation entre l'axe des réels et le centre du demi-cercle. Une capacité équivalente (C_{eq}) peut alors être calculée par la relation suivante :

$$C_{eq} = R^{(1-n)/n} \times CPE^{1/n} \quad (IV.4)$$

Dans le cas de céramiques conductrices ioniques, l'étude des fréquences caractéristiques de chacune des contributions observées en fonction de la température permet d'identifier la nature de l'élément du système les engendrant, comme démontré par E. Schouler *et al.* [39]. Ainsi, la figure IV.3 représente le diagramme d'impédance "théorique" qui serait obtenu en réalisant une mesure sur un échantillon composé d'un électrolyte solide recouvert de part et d'autre par des électrodes. Le diagramme est idéalement composé de quatre contributions. Depuis les plus hautes fréquences vers les plus basses, les demi-cercles observés peuvent être attribués aux contributions suivantes selon E. Schouler :

- Phénomènes de transport ionique dans les cœurs des grains d'électrolyte (R_g)
- Phénomènes de transport ionique aux joints de grains de l'électrolyte (R_{jdg})
- Transfert de charges entre les électrodes et l'électrolyte (R_t)
- Réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes (R_e)

Chacune de ces contributions est associée à une fréquence de relaxation qui lui est propre (f_g , f_{jdg} , f_t , f_e) en fonction de la température.

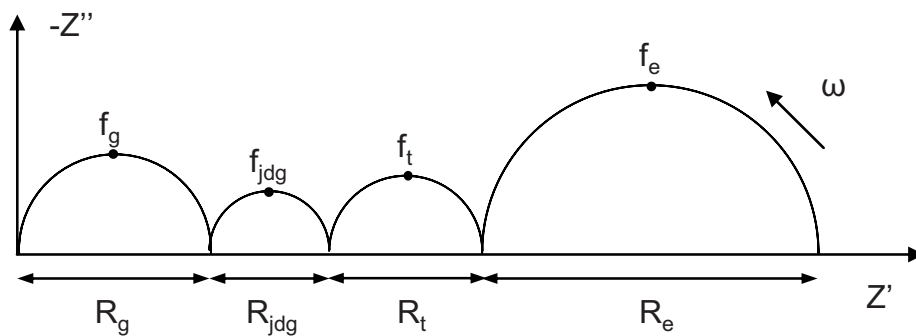


Figure IV.3. Diagramme d'impédance "théorique" d'une cellule composée d'un électrolyte et de deux électrodes.

Lorsque les fréquences de relaxation sont proches ($f_1/f_2 < 50$), les contributions se chevauchent et la déconvolution est délicate. La contribution correspondant aux réactions aux électrodes se traduit le plus souvent par un diagramme correspondant à un circuit équivalent plus complexe. Ceci est dû à la complexité des étapes élémentaires composant la réponse globale des électrodes.

La figure IV.4 représente l'évolution de ces fréquences de relaxation en fonction de la température pour un échantillon composé d'un électrolyte de 9 mol % Y_2O_3 - ZrO_2 (9YSZ) [37]. Ces fréquences ont un comportement de type Arrhenius.

La fréquence étant une grandeur intrinsèque et intensive, il est alors possible, pour tout autre échantillon de taille différente, à une température donnée, d'identifier le phénomène donnant lieu à chacune des contributions du diagramme d'impédance.

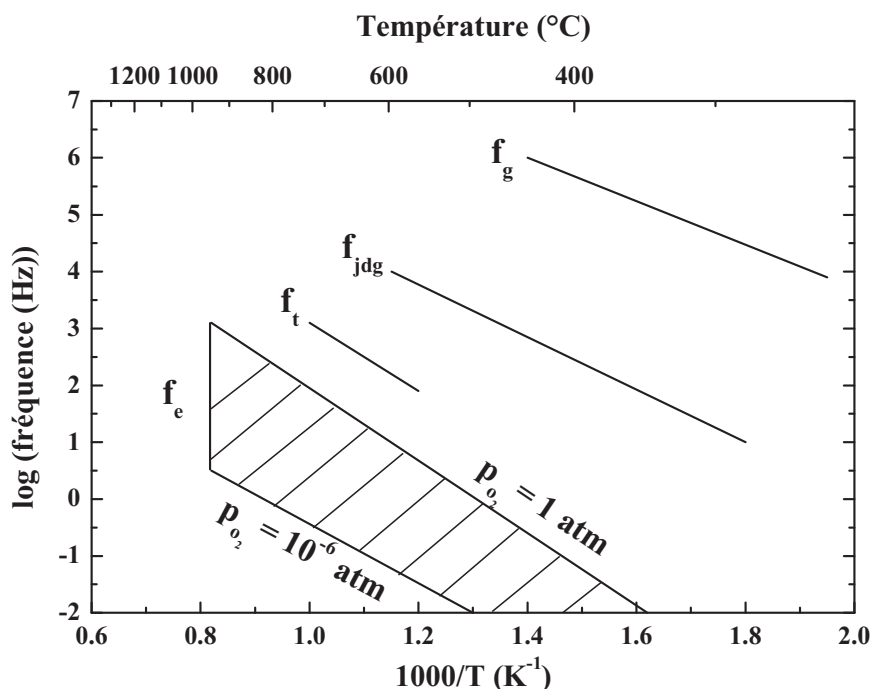


Figure IV.4. Diagramme établi par Schouler donnant la variation thermique, sous air, des fréquences de relaxation des propriétés du cœur (f_g) et des joints de grain (f_{jdg}) d'un électrolyte de 9YSZ. Les fréquences f_t et f_e correspondent au transfert de charge (f_t) et aux phénomènes d'électrodes (f_e) [37].

Dans le cadre de cette étude, les mesures d'impédance ont été obtenues à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT 302N équipé d'un analyseur de réponse en fréquences.

La figure IV.5 présente un exemple de diagramme d'impédance ainsi que le diagramme modélisé correspondant, à l'aide du circuit électrique équivalent également représenté, mettant en jeu trois circuits R/CPE en série.

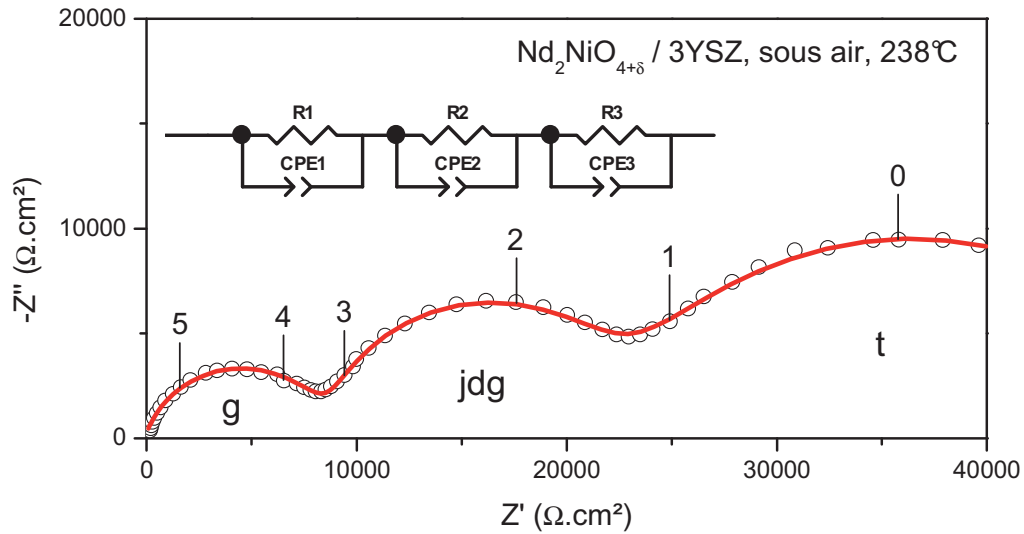


Figure IV.5. Exemple de diagramme d'impédance expérimental (O) ainsi que la courbe modélisée par un circuit électrique équivalent. Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

IV. Principe d'une mesure en trois électrodes

L'utilisation d'une électrode de référence permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode étudiée et un potentiel fixe de référence et ainsi de remonter jusqu'à la surtension engendrée par les phénomènes électrochimiques au niveau du matériau d'électrode étudié.

La tension mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ($E_{TR}(i)$) peut être écrite de la façon suivante :

$$E_{TR}(i) = R_{TR}(i) \times I + \eta(i) \quad (IV.5)$$

Le terme $R_{TR}(i) \times I$ correspond à la chute de potentiel associée à la résistance entre les électrodes de travail et de référence. Ces pertes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte (conducteur ionique), mais aussi au matériau d'électrode, au collectage du courant (contact entre les grilles de platine et les électrodes oxydes) et aux pertes à travers les fils de mesure entre l'échantillon et le potentiostat. Les matériaux d'électrode étudiés ici possèdent tous des conductivités électroniques élevées, leur contribution ohmique est donc ici considérée comme négligeable.

La surtension de l'électrode de travail ($\eta(i)$) est calculée pour chaque valeur de densité de courant comme la différence entre la tension de l'électrode de travail, $E_{TR}(i)$ et la tension due aux chutes ohmiques déterminées par spectroscopie d'impédance.

Néanmoins, afin d'assurer un potentiel fixe à l'électrode de référence, sa position au contact d'un électrolyte solide n'est pas aussi triviale que dans le cas de mesures électrochimiques en solution pour lesquelles celle-ci peut être placée à proximité directe de l'électrode de travail. Il faut donc apporter un soin tout particulier au choix de la géométrie de mesure afin d'éviter toute perturbation de la tension de l'électrode de référence lorsque du courant traverse l'échantillon. Ce point très important a été abondamment discuté dans la littérature et différentes géométries ont été proposées [110, 111, 112, 113, 114, 115].

V. Géométrie de mesure et corrections

V.1 Géométrie de l'échantillon et placement de l'électrode de référence

Afin de minimiser les perturbations électriques du potentiel de référence, la mise en œuvre d'une géométrie dans laquelle les lignes de courant sont rigoureusement parallèles entre elles est préconisée, la solution la plus largement adoptée étant d'utiliser une électrode de travail et une contre-électrode de surface identique et parfaitement en vis-à-vis.

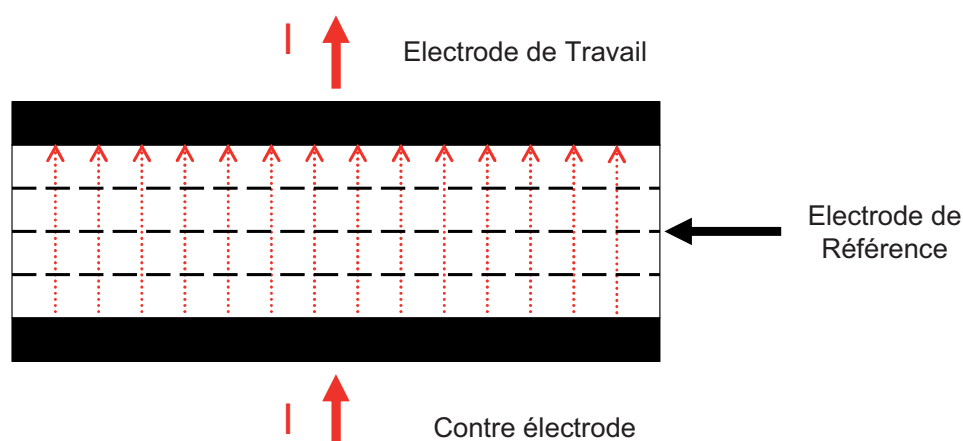


Figure IV.6. Représentation schématique d'une mesure en trois électrodes.
 : Lignes de courant. - - - : Lignes équipotentielles.

La figure IV.6 représente schématiquement les lignes de courant et les lignes équipotentielles idéales d'une mesure en trois électrodes pour laquelle, la tension de référence correspond à la valeur présentée par la ligne équipotentielle traversant l'électrolyte en son centre.

La géométrie la plus adaptée à ces conditions consiste à déposer l'électrode de travail et la contre-électrode sur toute la surface d'un électrolyte plan et épais, et à placer une électrode de référence circulaire sur le pourtour de l'électrolyte. Cette géométrie présente en effet l'avantage de circonscrire les lignes de courant, même sous forte polarisation de l'électrode de travail [115].

Afin de minimiser la correction de chute ohmique dans la relation (IV.5) et ainsi entraîner une forte incertitude sur la surtension mesurée, il a été décidé de travailler avec des électrolytes fins, du même type que ceux utilisés pour les mesures en cellules complètes, d'épaisseur de l'ordre de 100 μm (et de 1,6 à 2 cm de diamètre).

Cette faible épaisseur empêchant le positionnement d'une électrode de référence sur la tranche de l'électrolyte, nous avons utilisé la géométrie décrite à la figure IV.7.

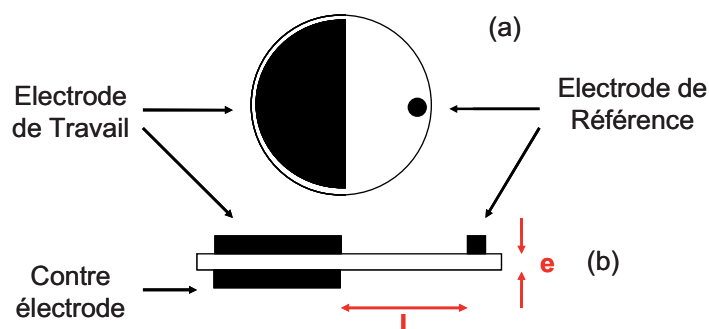


Figure IV.7. Géométrie utilisée pour les mesures sur demi-cellules symétriques. Vue de dessus (a) et en coupe (b).

Dans cette géométrie, l'électrode de travail ainsi que la contre-électrode sont déposées symétriquement sur les demi-faces de l'électrolyte, avec une marge vierge sur le bord afin d'éviter tout court-circuit. L'électrode de référence de platine est quant à elle placée à la plus grande distance possible de l'électrode de travail, sur la même face.

Il a en effet été démontré par calcul que, dans cette géométrie, si la distance (L) entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est suffisamment grande par rapport à l'épaisseur de l'électrolyte (e), alors l'électrode de référence se trouve dans une région uniforme en potentiel. La valeur de la tension de référence est dans ce cas égale à l'équipotential passant à équidistance de l'électrode de travail et de la contre-électrode [113], comme cela est schématisé en figure IV.8.

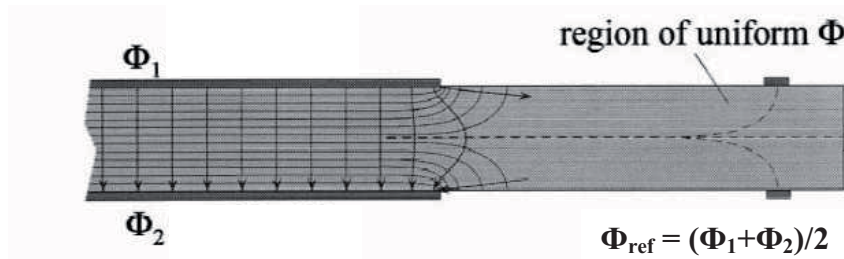


Figure IV.8. Représentation schématisée de la distribution des lignes de courant et des lignes équipotentiellles pour une géométrie semblable à celle de cette étude [113].

Le matériau constituant la contre-électrode a été choisi identique à celui constituant l'électrode de travail, et ce pour chacune des compositions étudiées. Il a en effet été montré qu'en procédant ainsi (plutôt que d'utiliser le platine comme contre-électrode), les densités de courant traversant la cellule étaient plus importantes pour une même tension imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [110]. En outre, sous polarisation anodique de l'électrode de travail, la contre-électrode est le lieu de la demi-réaction de réduction de l'oxygène ; or, tous les matériaux sélectionnés pour cette étude sont également connus pour être de bons matériaux de cathode de piles SOFC. Leur utilisation ici comme contre-électrode ne devrait donc pas être pénalisante.

Enfin, avec un électrolyte fin, des perturbations des mesures par spectroscopie d'impédance peuvent apparaître lors de l'utilisation d'électrodes présentant des fréquences spécifiques ou des contributions résistives très différentes. Même si les demi-réactions à l'électrode de travail et la contre-électrode sont différentes, l'utilisation d'un même matériau de part et d'autre de l'électrolyte diminue ces perturbations [116].

V.2 Géométries de mesure

D'une façon générale, les mesures électrochimiques ont été réalisées en utilisant les deux géométries de mesure présentées à la figure IV.9.

- la configuration dite en "2 électrodes" permet l'analyse globale du système (l'électrolyte et les deux électrodes), à $i_{dc} = 0$ ou sous polarisation.

- la configuration dite en "3 électrodes" consiste à appliquer une tension de polarisation entre l'électrode de travail et une électrode de référence et à mesurer le courant résultant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Cette seconde configuration permet donc la détermination de la surtension associée à l'électrode de travail.

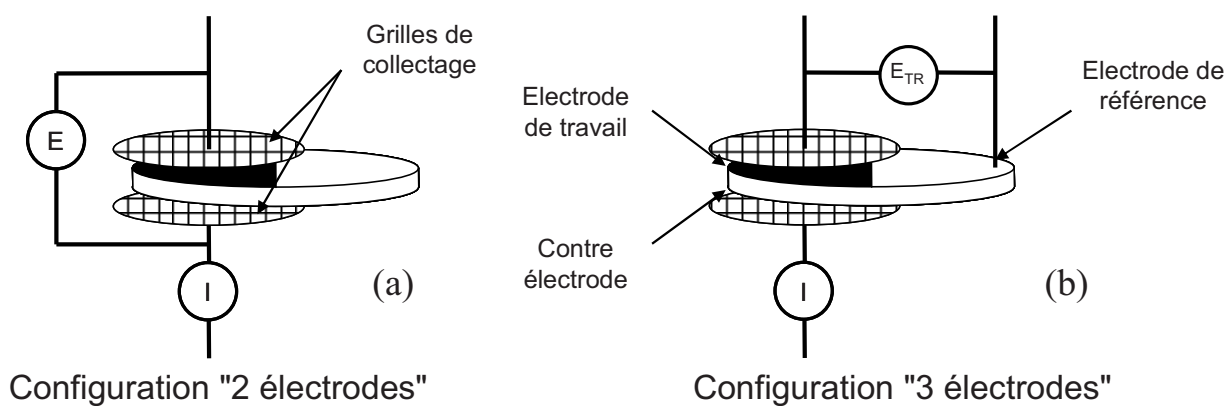


Figure IV.9. Différentes configurations de mesure utilisées.

V.3 *Elaboration des demi-cellules*

Afin de réaliser une étude comparative la plus rigoureuse possible, tous les matériaux sélectionnés ont été préparés par la même voie de synthèse décrite au chapitre III. Pour chacune de ces phases, la taille médiane des particules ($D_v(0,5)$) a ensuite été réduite à une valeur comprise entre 1 et 2 μm à l'aide d'un broyeur planétaire. De plus, avec chacune de ces poudres, une encre a été élaborée et déposée sur l'électrolyte (*cf.* Figure IV.7) par peinture et recuite sous air pendant 3 heures à 1100°C.

Une attention particulière a été apportée à la symétrie des dépôts (surfaces identiques et bien en regard) de l'électrode de travail vis-à-vis de la contre-électrode de manière à éviter toute perturbation de l'électrode de référence sous polarisation [112, 114, 117].

L'électrode de référence est un fil de platine d'un diamètre de 50 μm , "collé" à l'électrolyte grâce à de la laque de platine, en un point de diamètre le plus faible possible. Cet assemblage est recuit à 900°C, pendant 1 heure, sous air.

V.4 *Corrections dues au montage dans le cas de mesures en "2 électrodes"*

Dans le montage utilisé pour réaliser les mesures en configuration "2 électrodes", les amenées de courant et tension sont confondues. La perte ohmique à travers ces dernières doit donc être prise en compte. Des mesures d'impédance ont ainsi été réalisées en "court-circuit" (les deux grilles de collectage en contact direct). Les diagrammes obtenus ont ensuite été soustraits à ceux mesurés sur les échantillons comme présenté à la figure IV.10. Sur cet exemple on peut constater que la contribution ohmique de la cellule est de l'ordre de 2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, mais également que l'inductance des fils est importante aux hautes fréquences. Cette observation souligne la nécessité de réaliser une correction à chaque fréquence de mesure.

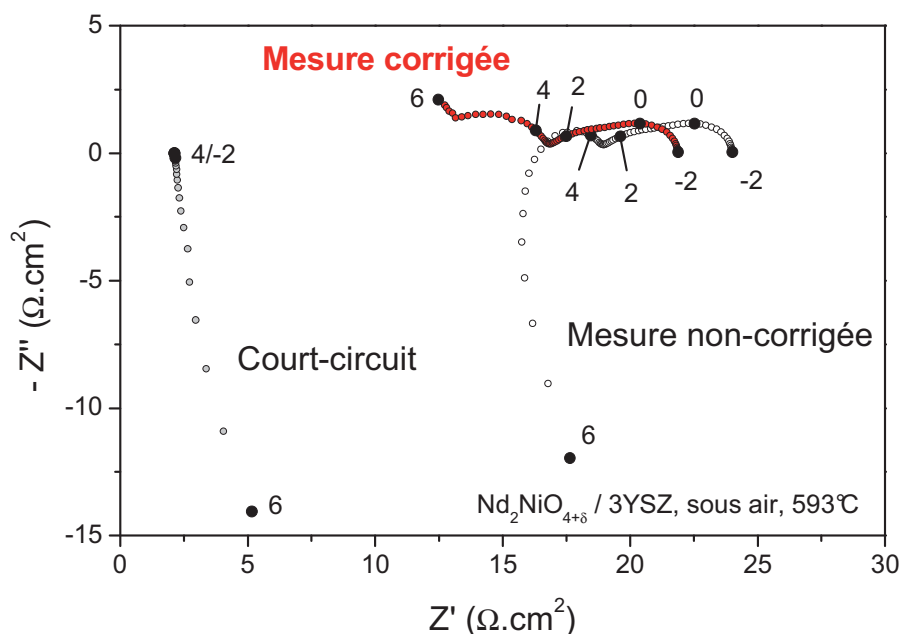


Figure IV.10. Exemple d'un diagramme d'impédance corrigé (●) et non-corrigé (○) ainsi que la mesure de court circuit associée (○). Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Notons néanmoins que cette correction n'est pas possible en configuration "3 électrodes" puisqu'aucun courant ne circule dans le fil de référence.

VI. Etude de l'électrolyte : zircone yttrée

Dans le cadre de cette étude, deux types d'électrolytes de 3YSZ (zircone substituée avec 3 mol % d' Y_2O_3) ont été utilisés :

- les premiers, fournis par le CEA Grenoble, ont été élaborés par coulage en bande à partir de poudre commerciale (TOSOH) et ont un diamètre de 16 mm et une épaisseur moyenne de 90 μm .
- les seconds, achetés auprès du centre ECN (Energy research Center of the Netherlands, Hollande), ont un diamètre de 20 mm et une épaisseur moyenne de 130 μm .

L'étude électrochimique complète de chaque type de cet électrolyte a été menée par spectroscopie d'impédance, en configuration "2 électrodes", entre 200 et 800°C, de manière à valider la qualité de ces substrats (conductivité conforme à celle attendue) et afin de déterminer les fréquences spécifiques des différentes contributions (méthode de Schouler). Sur chacune des faces de ces électrolytes, des électrodes de platine ont été peintes (laque) et recuite à 900°C pendant 1 heure sous air. Dans les deux cas, les mesures ont été réalisées depuis les hautes températures vers les basses températures.

Les diagrammes d'impédance mesurés ont été réalisés en mode potentiostatique, avec une amplitude de 50 mV, de 10^6 Hz à 10^{-2} Hz, sous air.

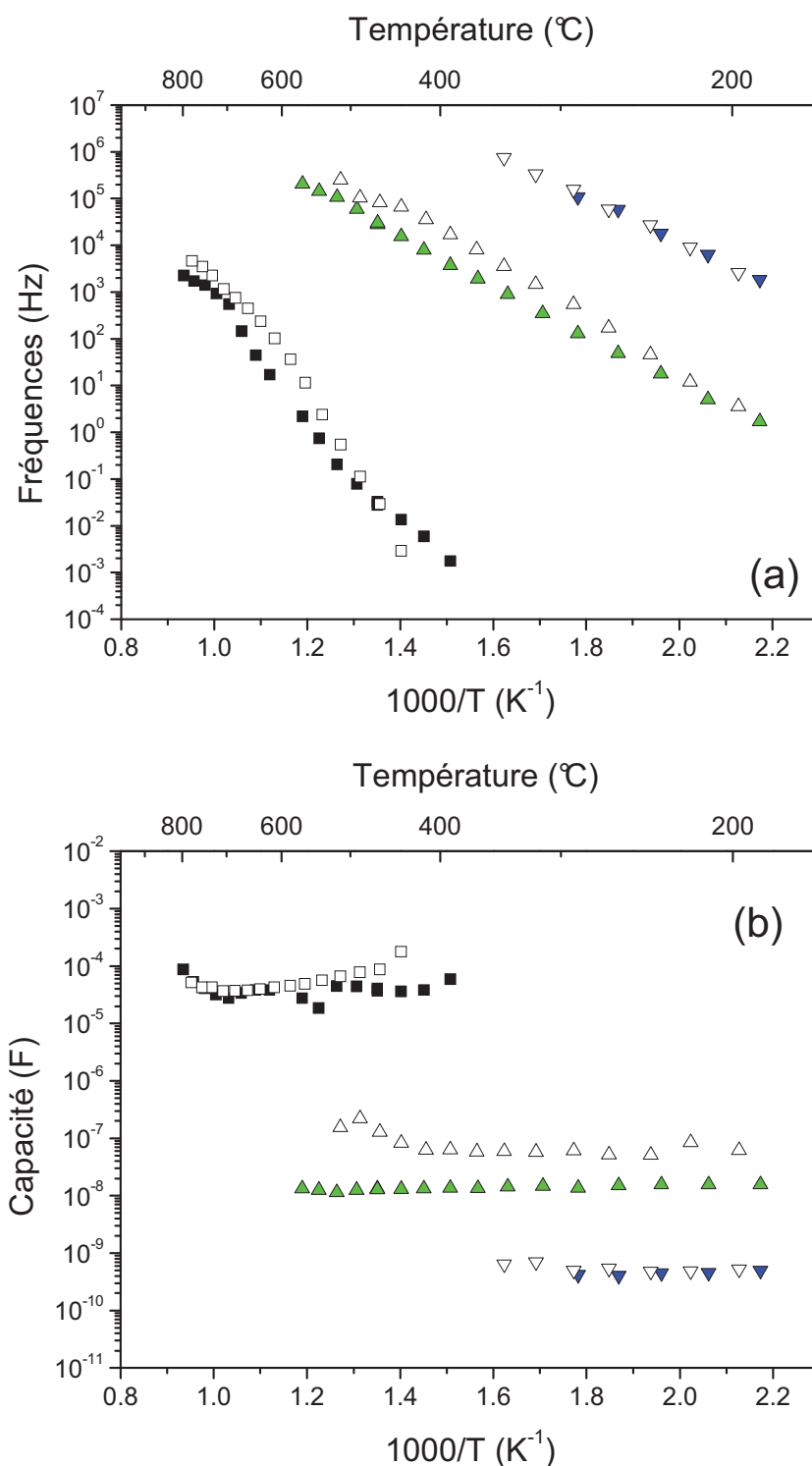


Figure IV.11. Fréquences caractéristiques (a) et capacités (b) mesurées pour les différentes contributions de l'électrolyte 3YSZ (Grain : ∇ , Joints de grains : \triangle) et des réactions aux électrodes de platine (\square). Mesures réalisées sur électrolyte CEA (symboles pleins) et sur électrolyte ECN (symboles vides).

Les deux échantillons étudiés présentent des contributions similaires en ce qui concerne les fréquences caractéristiques du matériau d'électrolyte. Il en est de même pour les contributions correspondant aux réactions d'électrodes.

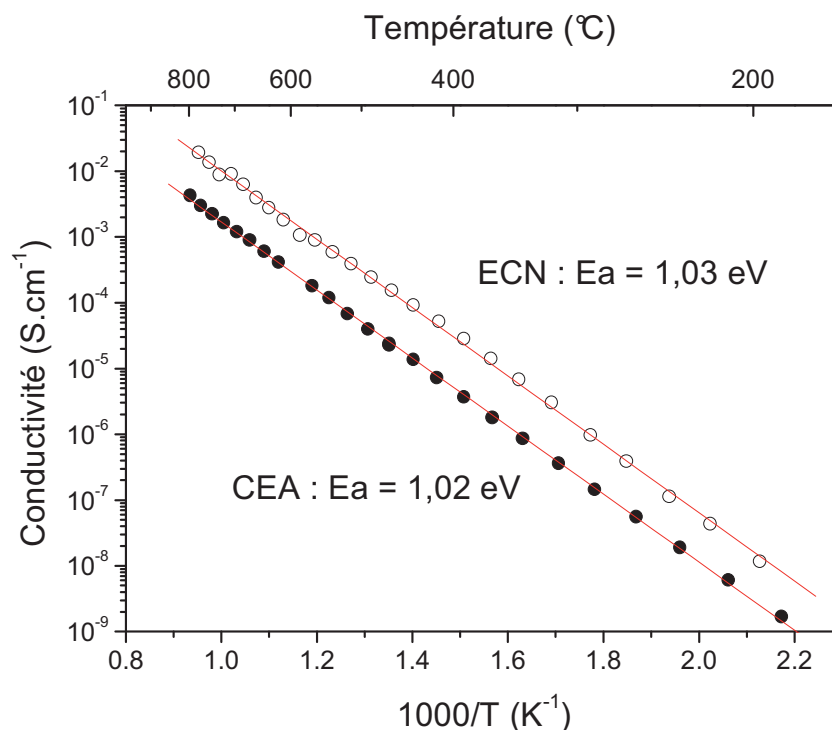


Figure IV.12. Conductivité de l'électrolyte 3YSZ.
Mesures réalisées sur électrolyte CEA (●) et sur électrolyte ECN (○).

Les conductivités mesurées pour les deux électrolytes (*cf.* Figure IV.12) présentent des énergies d'activation quasiment identiques de l'ordre de 1 eV, ce qui coïncide avec les données rapportées dans la littérature (1,03 eV [118]). On notera que l'échantillon ECN a une conductivité identique à celle de la littérature [118], d'environ un ordre de grandeur plus élevée que l'échantillon CEA sur toute la gamme de température étudiée. Cette différence est due à la contribution associée à la résistance des joints de grains qui est bien plus importante dans le cas de l'échantillon CEA (*cf.* Figure IV.13). Celle-ci peut s'expliquer par la présence d'impuretés aux joints de grains [118] dont l'apparition dépend essentiellement du traitement thermique de l'électrolyte lors du frittage. Le mode d'élaboration de cet électrolyte, alors en cours d'optimisation, a permis depuis lors d'obtenir une conductivité très proche de celle rapportée dans la littérature.

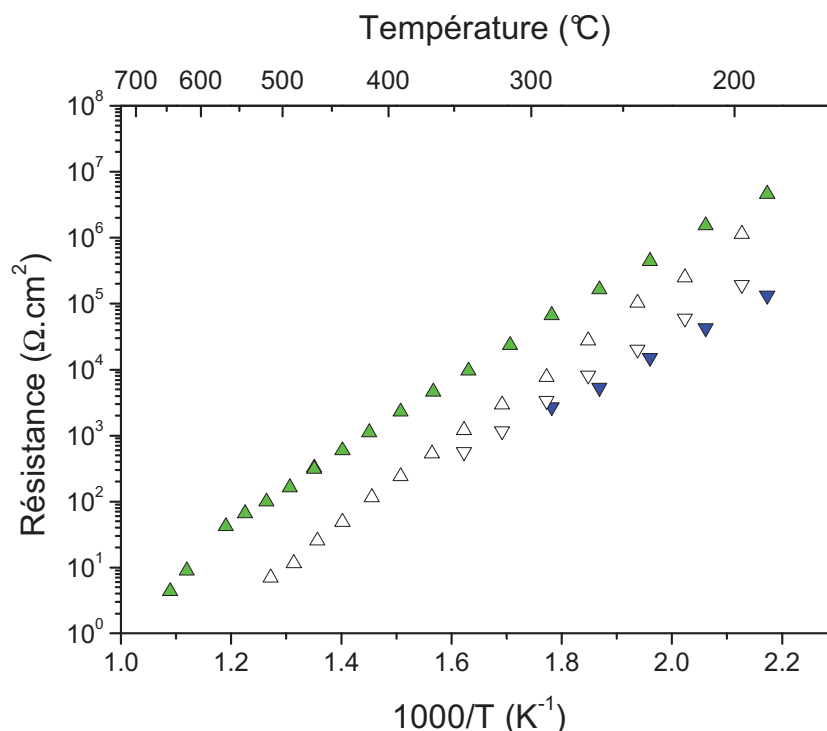


Figure IV.13. Résistances associées aux contributions de grains (∇) et de joints de grains (\triangle) des électrolytes utilisés (CEA : symboles pleins, ECN : symboles vides).

Malgré cette contribution des joints de grains légèrement plus élevée dans le cas de l'échantillon CEA, ces deux types d'échantillons possèdent une conductivité suffisante pour la suite de cette étude.

VII. Mesures réalisées sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$: détermination du protocole d'étude

Avant de procéder à la comparaison des différents matériaux sélectionnés, une première série de mesures a été réalisée sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, de manière à définir un protocole qui a par la suite été utilisé pour l'ensemble des autres composés.

VII.1 Détermination du temps de stabilisation des échantillons sous courant

VII.1.a Stabilisation sous courant constant

Afin de déterminer le temps de stabilisation des échantillons sous courant, une première série de mesures a été réalisée sur un échantillon composé d'une électrode de travail et d'une contre-électrode de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ déposées sur un électrolyte de 8YSZ d'une épaisseur de l'ordre du millimètre. Nous avons considéré que les durées de stabilisation d'un tel système devaient

être du même ordre de grandeur que dans le cas d'un électrolyte fin de 3YSZ. Cet échantillon a été étudié aux bornes de la gamme de températures sélectionnée pour cette étude, (600°C et 800°C). Différentes tensions de polarisation ont été appliquées entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (de 0,1 à 1 V) et l'évolution du courant traversant la cellule a été mesurée en fonction du temps.

Le tableau IV.1 rassemble les valeurs de $\Delta I/I$ mesurées à 600°C (après 60 secondes de polarisation) et à 800°C (après 6 secondes de stabilisation). Les valeurs de courant de référence ont été mesurées après 30 minutes à 600°C et après 15 minutes à 800°C.

Tableau IV.1. Stabilisation du courant pour une tension Travail / Référence donnée pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 8YSZ.

Polarisation	$\Delta I/I$ après 60 s à 600°C	$\Delta I/I$ après 6 s à 800°C
0,1 V	1 %	0,3 %
0,5 V	0,6 %	0,5 %
1 V	0,3 %	1,1 %

Pour chacune des tensions appliquées au système, une stabilisation plus rapide a été constatée à haute température.

Dans le cadre de cette étude, il a été considéré que le système était à l'équilibre pour une valeur de $\Delta I/I$ de 1%. Il a donc été décidé d'imposer avant toute mesure une stabilisation en tension de 60 secondes.

VII.1.b Comparaison entre mesures réalisées sous courant constant et en voltamétrie à balayage

De manière à confirmer l'équilibre du système, une comparaison entre les mesures en voltamétrie à balayage et en mode "statique" a été réalisée.

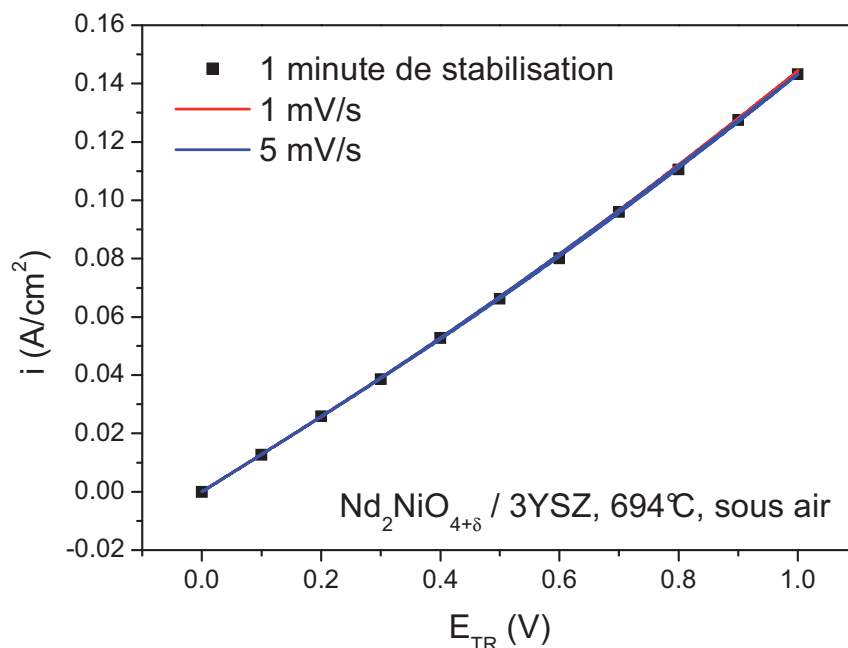


Figure IV.14. Courbes de polarisation mesurées sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ sous air à 694°C, en voltamétrie à balayage avec une vitesse de 5 mV/s (bleu) et 1 mV/s (rouge), et en mesure sous courant constant après une minute de stabilisation (■).

La figure IV.14 montre pour un échantillon constitué d'électrodes de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ déposées sur un électrolyte 3YSZ, la densité de courant traversant la cellule en fonction de la tension imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence : les mesures sont réalisées en voltamétrie à balayage (pour des vitesses de 1 et 5 mV/s) et à courant constant, obtenues après une minute de stabilisation à chaque palier. Aucune différence n'a été observée entre ces différentes mesures, ce qui confirme la rapidité du système à s'équilibrer. Le même résultat a été obtenu pour toutes les mesures réalisées entre 600 et 800°C.

VII.2 Mesures d'impédance à $i_{dc} = 0$ et identification des contributions d'impédance observées

Afin de connaître les fréquences de relaxation correspondant aux contributions de transfert de charge ainsi que des réactions d'électrodes de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, des diagrammes d'impédance ont été enregistrés en configuration "2 électrodes" à $i_{dc} = 0$ en fonction de la température. Ces derniers sont donnés à la figure IV.15.

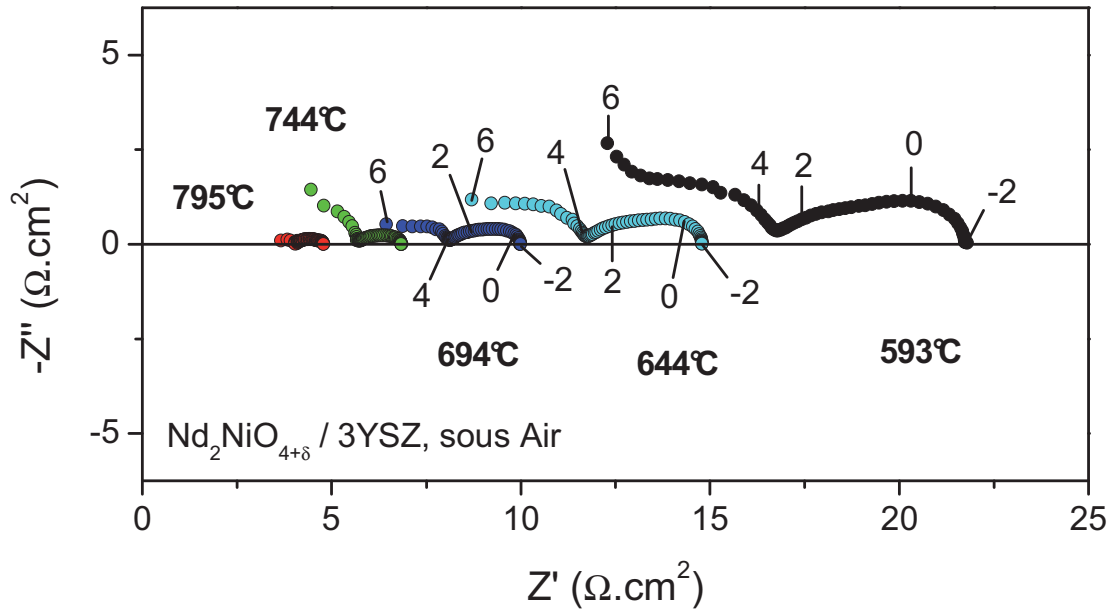


Figure IV.15. Diagrammes d'impédance mesurés en configuration "2 électrodes" pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta} / 3\text{YSZ}$ à $i_{\text{dc}} = 0$, sous air, à différentes températures avec une amplitude de 50 mV. Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Comme attendu, les résistances séries et de polarisation diminuent à température croissante. Pour les cinq températures d'étude (entre 600 et 800°C), en comparant les fréquences et capacités caractéristiques des contributions de la résistance de polarisation à celles présentées à la figure IV.11, il apparaît qu'aucune d'entre elles ne correspond à une réponse de l'électrolyte (*cf.* Figure IV.16) : elles sont donc attribuables uniquement aux électrodes (phénomènes aux électrodes et transfert de charge).

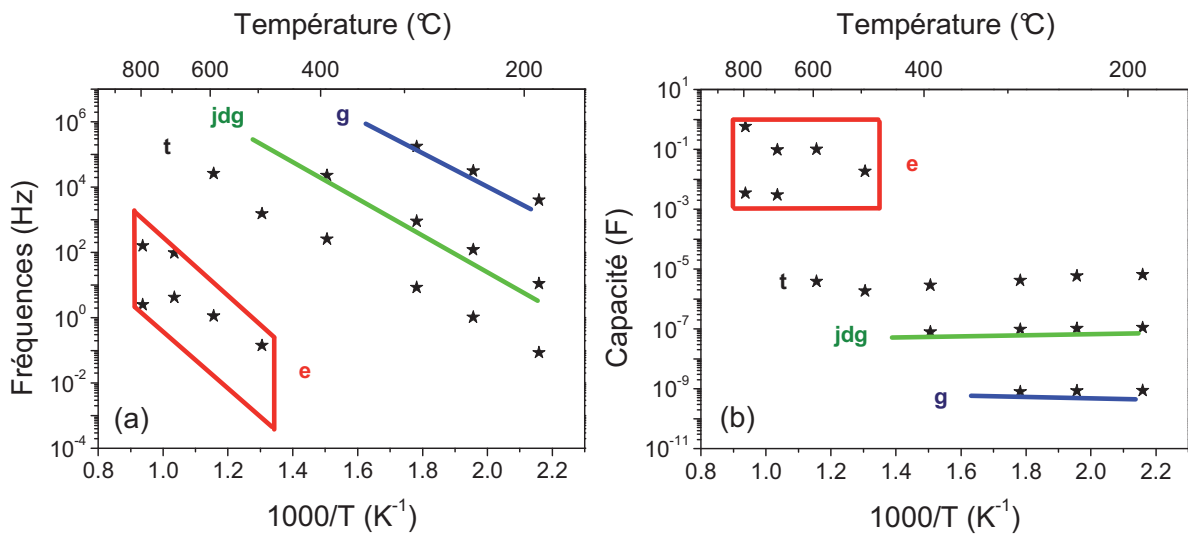


Figure IV.16. Fréquences de relaxation (a) et capacités (b) des différentes contributions observées par spectroscopie d'impédance en configuration "2 électrodes" (cœurs de grains (g) et joints de grains (jdg) de l'électrolyte, transfert de charge (t) et phénomènes d'électrodes (e)), pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta} / 3\text{YSZ}$ (★) comparées à celles de Pt / 3YSZ (traits pleins).

VII.3 Détermination de la surtension en fonction de la densité de courant

Pour chacune des températures, la densité de courant traversant l'échantillon a été mesurée en fonction de la tension appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Les données obtenues sont reportées sur la figure IV.17.

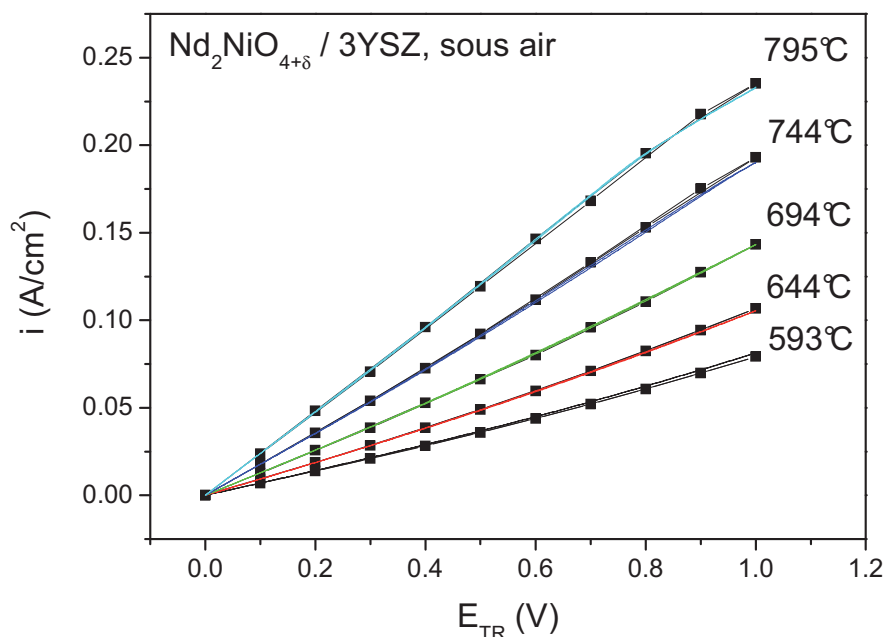


Figure IV.17. Densité de courant en fonction de la tension imposée entre les électrodes de travail et de référence, mesurée sur $Nd_2NiO_{4+\delta} / 3YSZ$ sous air, en voltamétrie à balayage avec une vitesse de 5 mV/s et en mesure à courant constant après une minute de stabilisation (■) pour les cinq températures d'étude.

A chacune des mesures réalisées à courant constant (cf. Figure IV.17) est associée une mesure d'impédance, également réalisée en configuration "3 électrodes". La figure IV.18 montre les diagrammes mesurés à $i_{dc} = 0$ pour chacune des températures.

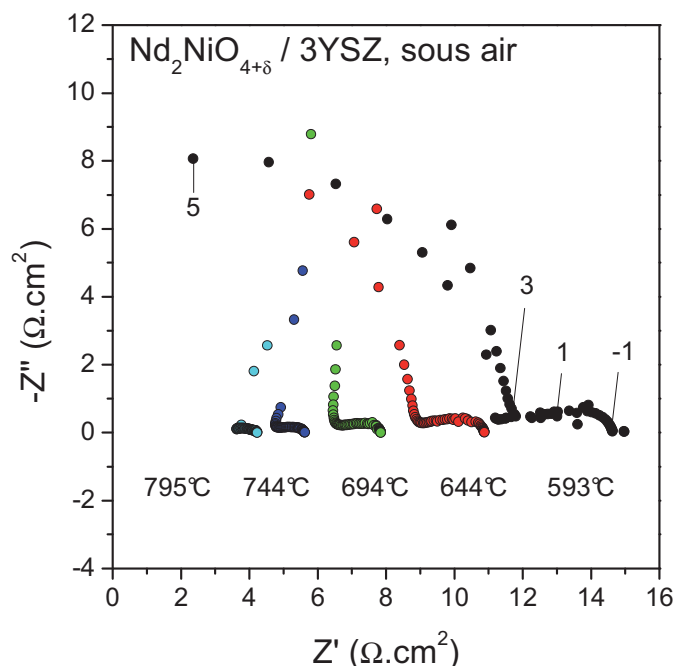


Figure IV.18. Diagrammes d'impédance mesurés en configuration "3 électrodes" pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ, à $i_{dc} = 0$, sous air, à diverses températures. Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Contrairement aux mesures réalisées en configuration "2 électrodes", les diagrammes d'impédances mesurés en configuration "3 électrodes" présentent une forte perturbation aux hautes fréquences, quelle que soit la température. Pour les plus faibles températures, cette contribution forme un demi-cercle dont le centre correspond à l'origine du plan de Nyquist. Une telle contribution n'a pas de sens physique (intersection à haute fréquence de l'axe des réels négative). Des résultats strictement identiques ont été obtenus avec un autre analyseur en fréquences (Solartron 1260) couplé à une interface permettant l'utilisation d'une électrode de référence (Solartron 1287). On peut donc conclure qu'il s'agit d'un artefact de mesure qui provient vraisemblablement de l'interaction entre les mesures de tension et de courant aux hautes fréquences, entre le potentiostat et l'échantillon et qui ne peut être éliminé simplement.

Afin de déterminer comment mesurer R_s malgré cet artefact, une seconde configuration de mesure en "3 électrodes" a été utilisée (*cf.* Figure IV.19).

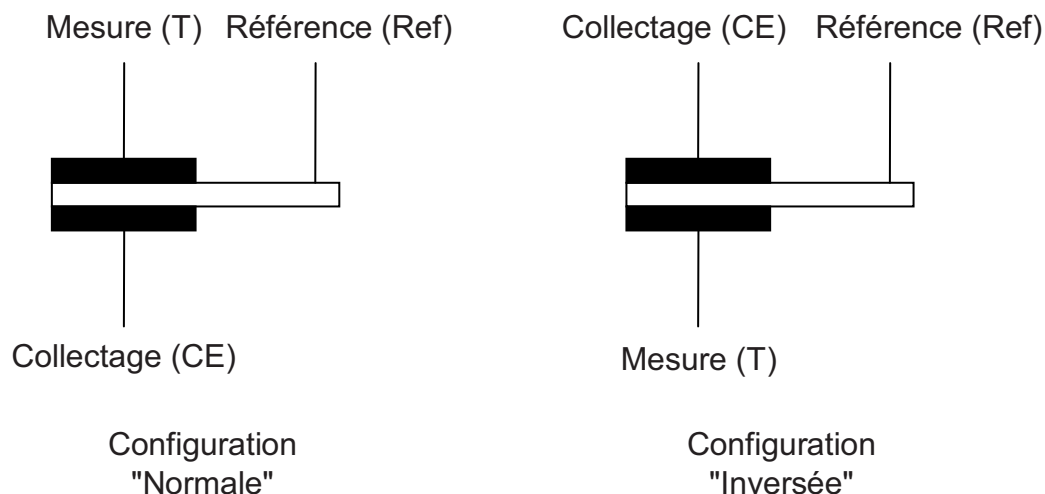


Figure IV.19. Représentation schématisée des deux configurations "3 électrodes" utilisées dans le cadre de cette étude.

Dans la configuration dite "normale", la mesure se fait avec l'électrode de référence positionnée sur la même face, alors que dans la configuration dite "inversée", la mesure se fait avec l'électrode de référence positionnée sur la face opposée.

La figure IV.20 présente les diagrammes d'impédance mesurés avec ces deux configurations "3 électrodes", à $i_{dc} = 0$, ainsi que leur somme, comparés au diagramme mesuré en configuration "2 électrodes", également à $i_{dc} = 0$, pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ, sous air, à 744°C . Le diagramme d'impédance mesuré en configuration inversée présente le même artefact que celui observé avec la configuration normale. L'extrapolation à $Z'' = 0$ des contributions hautes fréquences est également indiquée (étoiles, ★). La somme de ces deux extrapolations correspond à l'intersection hautes fréquences du diagramme mesurée en "2 électrodes" avec l'axe des réels.

Par la suite, les résistances séries (R_s) en configuration "3 électrodes" ont été déterminées en extrapolant la partie hautes fréquences des diagrammes et en prenant la valeur obtenue à l'intersection avec l'axe des réels.

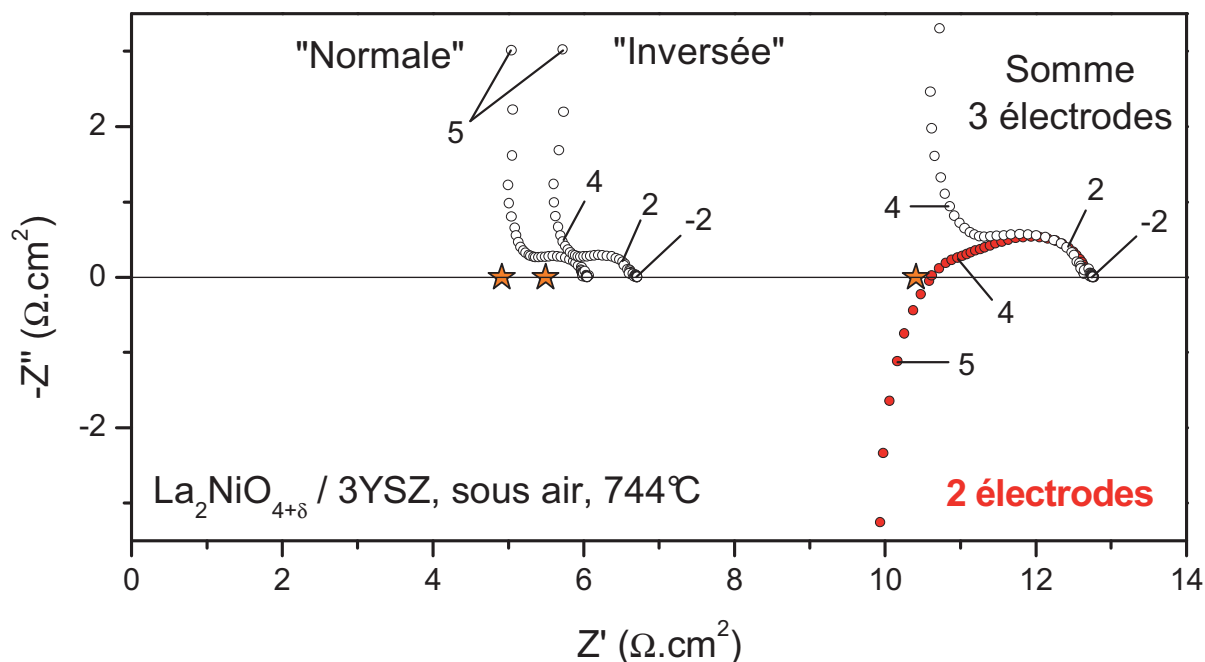


Figure IV.20. Diagrammes d'impédance mesurés pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} / 3\text{YSZ}$, à $i_{\text{dc}} = 0$, sous air, à 744°C, en configuration "3 électrodes", normale, inversée (cf. Figure IV.19) et leur somme (R_s indiquée par (★)), et mesuré en configuration "2 électrodes". Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Nous avons constaté que pour les différents échantillons étudiés :

- les résistances séries mesurées pour les deux configurations "3 électrodes" (normale et inversée) présentent toujours un léger écart.
- la somme des résistances séries mesurées avec les configurations "3 électrodes" (normale et inversée) est toujours égale à la résistance série mesurée en configuration "2 électrodes".

La légère différence observée sur la figure IV.20 entre les résistances séries mesurées en configuration "Normale" et "Inversée" peut avoir plusieurs causes :

- l'électrode de référence n'est pas assez éloignée de l'électrode de travail et de la contre-électrode. Néanmoins, si tel était le cas, l'électrode de référence étant placée du côté de l'électrode de travail, la résistance série mesurée devrait être systématiquement la plus faible en configuration "normale", ce qui n'est pas le cas.
- le collectage du courant est meilleur du côté de la contre-électrode.

L'évolution du diagramme d'impédance mesuré en configuration "normale" en fonction de la polarisation de l'électrode de travail est donnée à la figure IV.21. Comme cela est visible sur cet exemple, la résistance série évolue de façon importante (de l'ordre de $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dans ce cas précis, soit environ 15 % de la valeur à $i_{dc} = 0$). Ces résultats confirment la nécessité de la mesure systématique de la résistance série de l'électrode de travail en configuration "3 électrodes", pour ne pas commettre d'erreur sur la détermination de la surtension de l'électrode de travail.

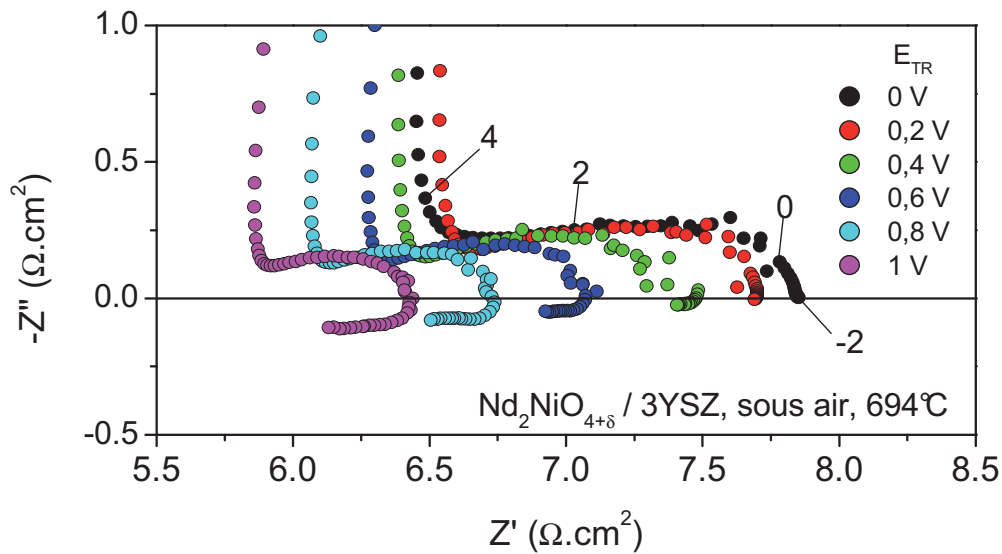


Figure IV.21. Diagrammes d'impédance mesurés en configuration "3 électrodes" pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta} / 3\text{YSZ}$ à 694°C sous air pour différentes tensions imposées entre les électrodes de travail et de référence. Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Comme observé sur la figure IV.22, la variation de la résistance série est plus importante pour les faibles températures de mesure. Cette diminution sous courant pourrait être attribuée à une augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte consécutive à l'augmentation locale de température par effet Joule. Néanmoins, cette hypothèse n'a pas encore pu être vérifiée.

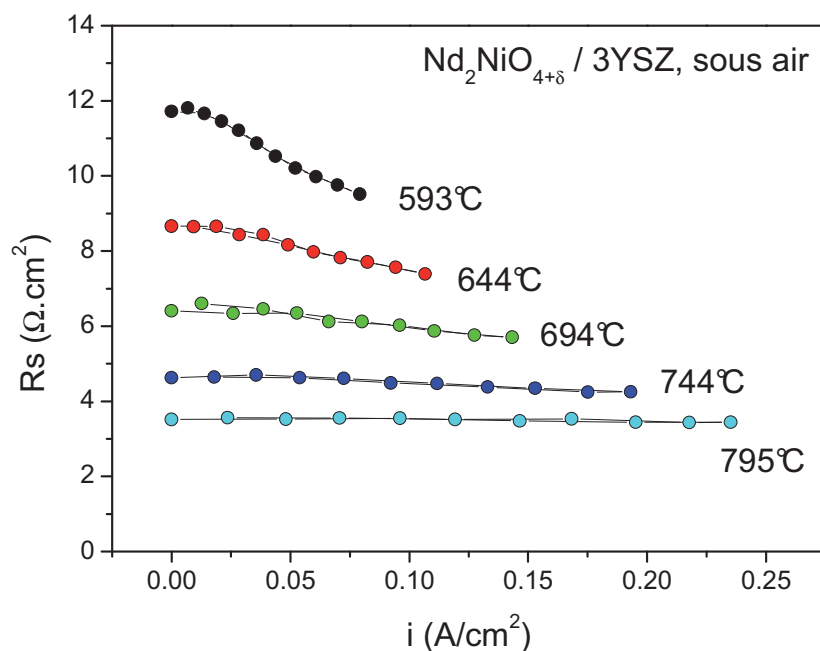


Figure IV.22. Evolution de la résistance série mesurée par spectroscopie d'impédance en configuration "3 électrodes" sous polarisation et pour différentes températures, pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ, sous air.

La valeur de la résistance série étant déterminée pour chaque valeur de tension entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, il est alors possible de calculer la surtension de cette dernière pour chaque valeur de densité de courant traversant le système, en utilisant la relation (IV.5). Les résultats obtenus pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ sous air sont présentés à la figure IV.23.

Pour les faibles températures, la surtension apparaît linéaire en fonction de la densité de courant. Pour les températures les plus élevées, les courbes $i = f(\eta)$ présentent une inflexion entraînant une plus faible pente, soit une résistance équivalente de l'électrode de travail plus importante aux fortes polarisations.

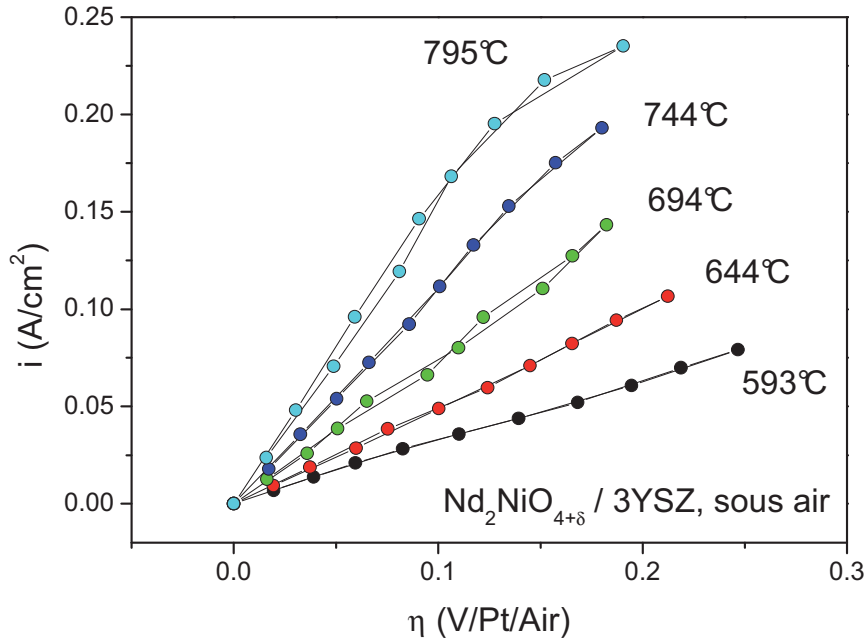


Figure IV.23. Densités de courant en fonction de la surtension calculée pour Nd₂NiO_{4+δ} / 3YSZ, sous air, pour différentes températures.

Aux faibles surtensions, on peut considérer que la demi-réaction se produisant au niveau de l'électrode de travail ($2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$) est contrôlée par le transfert électronique, les concentrations en espèces électroactives à la surface de l'électrode sont alors celles correspondant à l'équilibre électrochimique. La loi de Butler-Volmer (IV.6) peut alors être simplifiée et s'écrire sous la forme de la loi classique de Tafel où la densité de courant peut s'exprimer en fonction de la surtension selon une relation du type (IV.7).

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right) \quad (\text{IV.6})$$

α correspond au coefficient de transfert, i_0 est défini comme étant la densité de courant d'échange, F est le nombre de Faraday, z le nombre d'électrons mis en jeu (ici $z = 4$), R est la constante des gaz parfaits et T , la température absolue de la demi-réaction.

$$\eta = a + b \text{Log}(i) \quad (\text{IV.7})$$

a et b sont des constantes.

En traçant le logarithme de la densité de courant en fonction de la surtension de l'électrode de travail, il est alors possible de déterminer, par extrapolation linéaire des fortes polarisations, la valeur de i_0 pour chaque température de mesure, comme présenté à la figure IV.24.

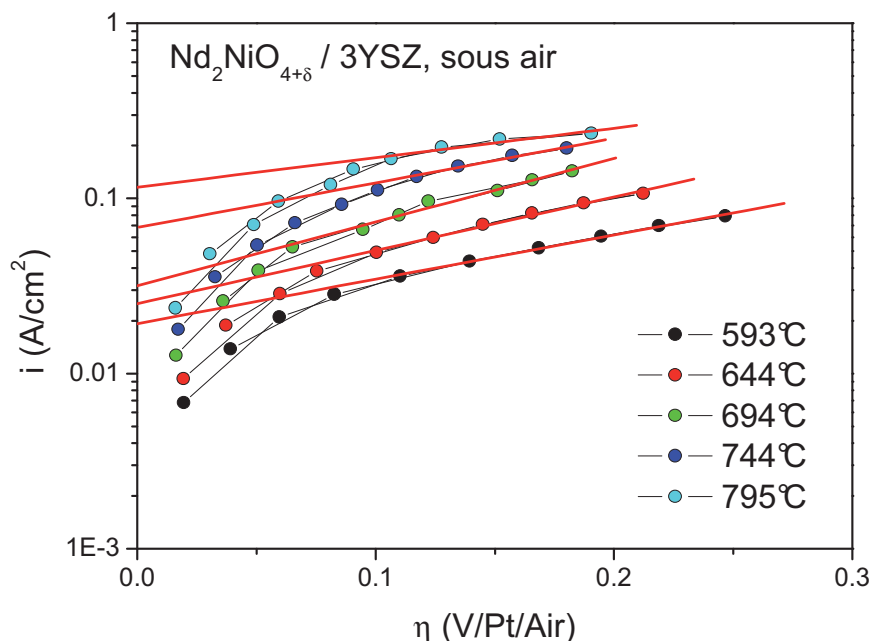


Figure IV.24. Densités de courant en fonction de la surtension calculée pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ, sous air, pour différentes températures. Les extrapolations des domaines linéaires permettant de déterminer les i_0 sont indiquées.

Les densités de courant d'échange obtenues sous air pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ sont reportés à la figure IV.25.

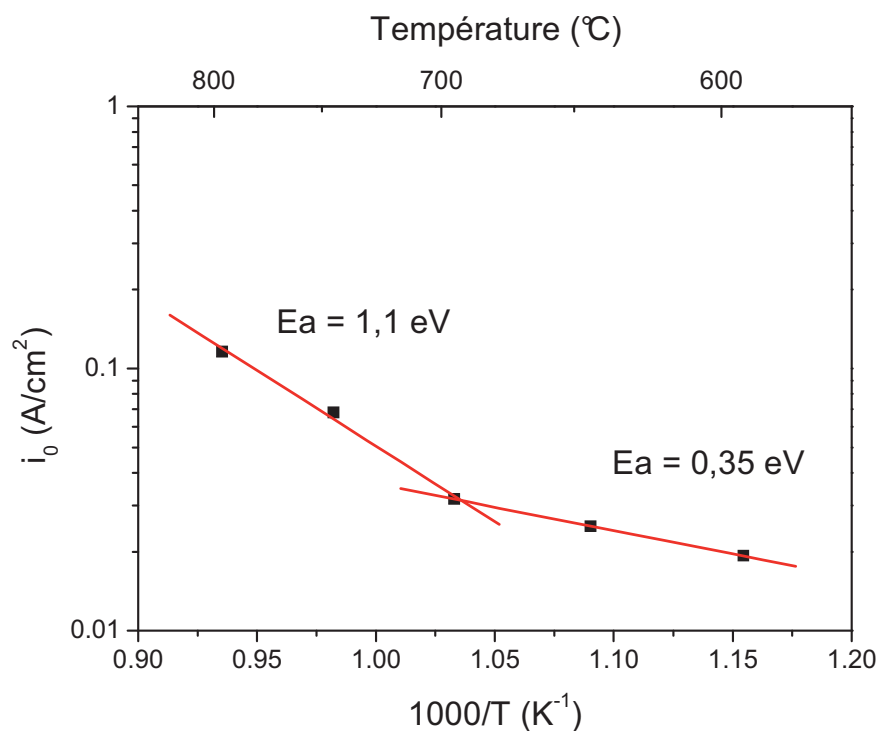


Figure IV.25. Densités de courant d'échanges obtenues pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ, sous air.

Les densités de courant d'échange mesurées pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ sous air, reportées à la figure IV.25, révèlent deux régimes différents en fonction de la température dont la limite se situe aux alentours de 700°C. Pour les basses températures, l'énergie d'activation est de 0,35 eV, alors qu'elle est de 1,1 eV pour les hautes températures. Ce résultat traduit une évolution en fonction de la température du phénomène limitant la réaction d'électrode qui se traduit également par une variation du comportement de la résistance de polarisation de l'électrode (*cf.* Figure IV.26).

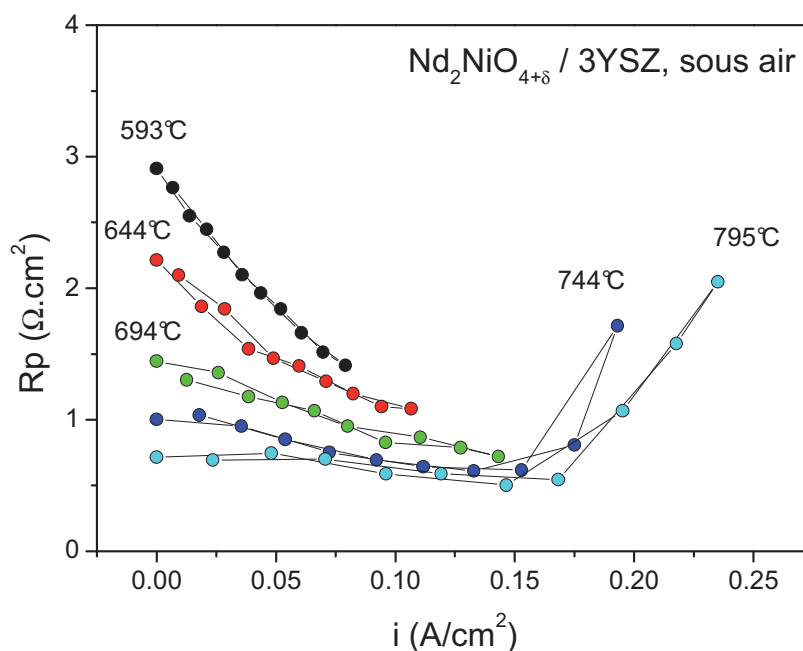


Figure IV.26. Résistances de polarisation mesurées par spectroscopie d'impédance en configuration "3 électrodes", sous polarisation et pour différentes températures, pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ, sous air.

De 600 à 700°C, la résistance de polarisation diminue continûment en fonction de la densité de courant traversant la cellule. Pour les mesures réalisées à 744 et 795°C, il apparaît qu'à partir d'une densité de courant de l'ordre de 0,15 A/cm², la résistance de polarisation augmente rapidement en fonction de la densité de courant. Cette augmentation se traduit sur les diagrammes d'impédance par la croissance très rapide d'une contribution à basses fréquences. Celle-ci présente une fréquence caractéristique de 1 à 0,1 Hz, diminuant sous polarisation, dont la capacité associée reste constante, de l'ordre de 1 F. En se basant sur ces valeurs de fréquences, cette contribution peut être attribuée à un phénomène de diffusion des gaz dans les pores de l'électrode [119].

La figure IV.27 montre l'évolution de la résistance relative à cette contribution en fonction du débit d'oxygène produit au niveau de l'électrode de travail sous polarisation. Ce débit a été calculé à partir de la densité de courant traversant l'échantillon, considérant un comportement faradique (*cf.* Relation (IV.8)) c'est-à-dire un rendement de conversion des électrons en oxygène de 100% (*i.e.* : conductivité électronique de l'électrolyte nulle).

$$d(O_2) = I \times \frac{V_m}{z \times F} \quad (IV.8)$$

Dans la relation (IV.8), V_m correspond au volume molaire du gaz (O_2 étant ici considéré comme un gaz parfait), z est le nombre d'électrons (ici égal à 4) et F le nombre de Faraday.

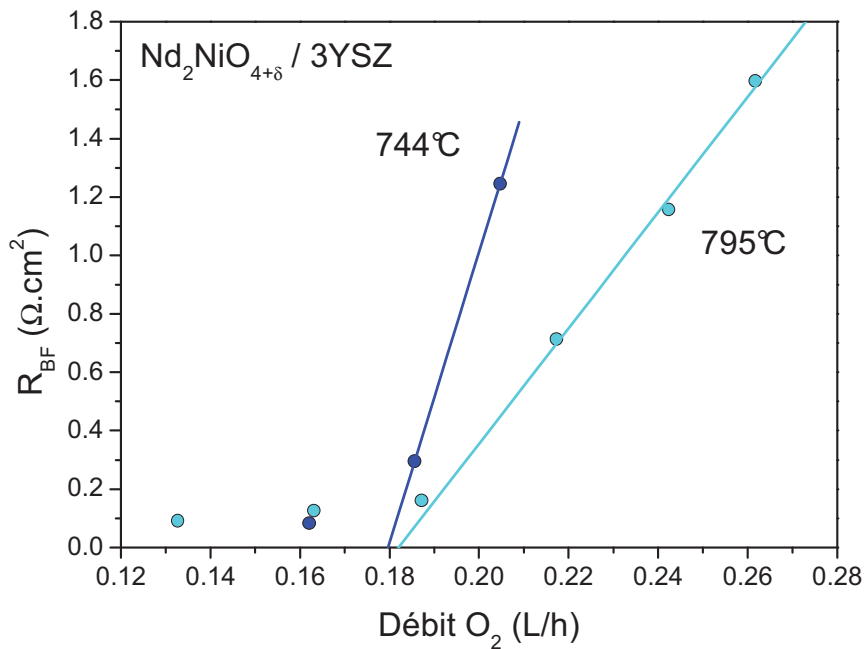


Figure IV.27. Résistance de la contribution aux basses fréquences mesurée par spectroscopie d'impédance pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$ / 3YSZ, sous air, sous polarisation, pour 744 et 795°C en fonction du débit d'oxygène produit à l'électrode de travail.

La résistance associée à la contribution basses fréquences augmente fortement en fonction du débit d'oxygène produit à l'électrode de travail. De plus, l'augmentation de cette contribution est plus marquée à 744 qu'à 795°C, en accord avec le fait qu'un gaz diffuse mieux à haute température (*i.e.* augmentation du coefficient de diffusion).

Ainsi, il est possible de distinguer pour les mesures réalisées au dessus de 700°C deux domaines d'évolution de la densité de courant en fonction de la surtension de l'électrode. Cette évolution est schématiquement représentée à la figure IV.28.

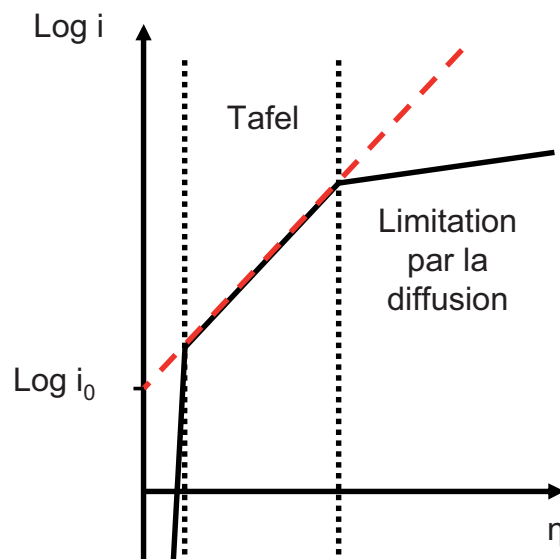


Figure IV.28. Représentation schématique des différents domaines de densité de courant en fonction de la surtension imposée à l'électrode de travail.

Pour les faibles polarisations, la densité de courant suit la loi de Tafel (*cf.* Relation (IV.7)), alors que sous forte polarisation de l'électrode, celle-ci est limitée par la diffusion gazeuse au sein des pores des électrodes.

Pour les mesures réalisées à 744 et 795°C et les polarisations les plus fortes, la densité de courant ne suit donc pas la loi de Tafel. De ce fait, les densités de courant d'échange obtenues par extrapolation linéaire des valeurs mesurées aux fortes polarisations sur la figure IV.24 sont certainement entachées d'une erreur, ce qui peut expliquer la différence d'énergie d'activation avec les valeurs obtenues aux plus basses températures sur la figure IV.25.

Pour ces deux températures, les courbes reportées à la figure IV.24 ne présentant pas de domaine linéaire bien distinct pour des valeurs intermédiaires de polarisation, il est donc difficile de déterminer la valeur de la densité de courant d'échange précise.

VIII. Comparaison des différents matériaux sélectionnés pour cette étude

Suite à l'étude précédente sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ayant permis de déterminer les conditions de mesures les plus fiables, un protocole d'expérimentation a été élaboré de manière à déterminer et à comparer de la façon la plus rigoureuse possible les comportements électrochimiques sous polarisation des différents matériaux sélectionnés.

VIII.1 Choix des grandeurs de comparaison

Afin de pouvoir déterminer le matériau le plus approprié à une utilisation comme anode d'électrolyseur haute température, il a été décidé de se baser sur trois valeurs représentatives de leurs performances en fonctionnement :

- la résistance de polarisation sur électrolyte 3YSZ à $i_{dc} = 0$
- la densité de courant d'échange (i_0)
- la densité de courant pour une même surtension de l'électrode de travail ($\eta =$ constante)

La résistance de polarisation est obtenue par spectroscopie d'impédance en configuration "2 électrodes" à $i_{dc} = 0$. La détermination des deux dernières grandeurs nécessite le tracé pour chacun des matériaux, de la surtension en fonction de la densité de courant le traversant.

Comme défini précédemment, les matériaux d'électrode devront fonctionner entre 600 et 800°C, les mesures ont donc été réalisées dans cette gamme de température. Dans le cadre du projet SEMI-EHT, l'air ambiant a été choisi comme gaz vecteur balayant le côté anodique de la cellule d'électrolyse, c'est donc dans les mêmes conditions que les mesures ont été réalisées.

VIII.2 Récapitulatif des mesures réalisées pour chacun des échantillons

Les mesures ont été réalisées de 600°C jusqu'à 800°C, par palier de 50°C. A chaque température, les mesures électrochimiques sur le matériau d'anode considéré sont faites à $i_{dc} = 0$ et sous polarisation. Toutes ces mesures sont réalisées en mode potentiostatique.

Dans un premier temps, des diagrammes d'impédance sont réalisés en configuration "2 électrodes" à $i_{dc} = 0$, avec différentes amplitudes de balayage, entre 10^6 et 10^{-2} Hz. Ces mesures ont permis de déterminer la résistance de polarisation des électrodes à $i_{dc} = 0$, et ainsi de réaliser la figure IV.29.

Ces mesures ont également pour but de vérifier la linéarité du comportement électrochimique des matériaux et de déterminer à partir de quelle amplitude les diagrammes présentent une précision suffisante, sans pour autant sortir du domaine de linéarité.

Ensuite, une série de mesures sous i_{dc} constant, associées à des mesures d'impédances est réalisée en configuration "3 électrodes" sous polarisation, entre 0 et +1 V. A chaque palier de tension, la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est

tout d'abord imposée durant une minute de manière à atteindre l'équilibre. Après cette période de stabilisation, le courant associé est mesuré, puis un diagramme d'impédance est enregistré. Ces mesures ont été réalisées en alternant à l'aller et au retour les valeurs de tension de polarisation. Ces diagrammes d'impédance en configuration "3 électrodes" ont été enregistrés avec l'amplitude de balayage déterminée précédemment, entre 10^5 et 10^{-2} Hz.

VIII.3 Résultats et discussion

VIII.3.a Résistance de polarisation à $i_{dc} = 0$

La figure IV.29 présente les résistances de polarisation, normalisées par la surface géométrique de l'électrode de travail, mesurées entre 600 et 800°C par spectroscopie d'impédance en configuration "2 électrodes".

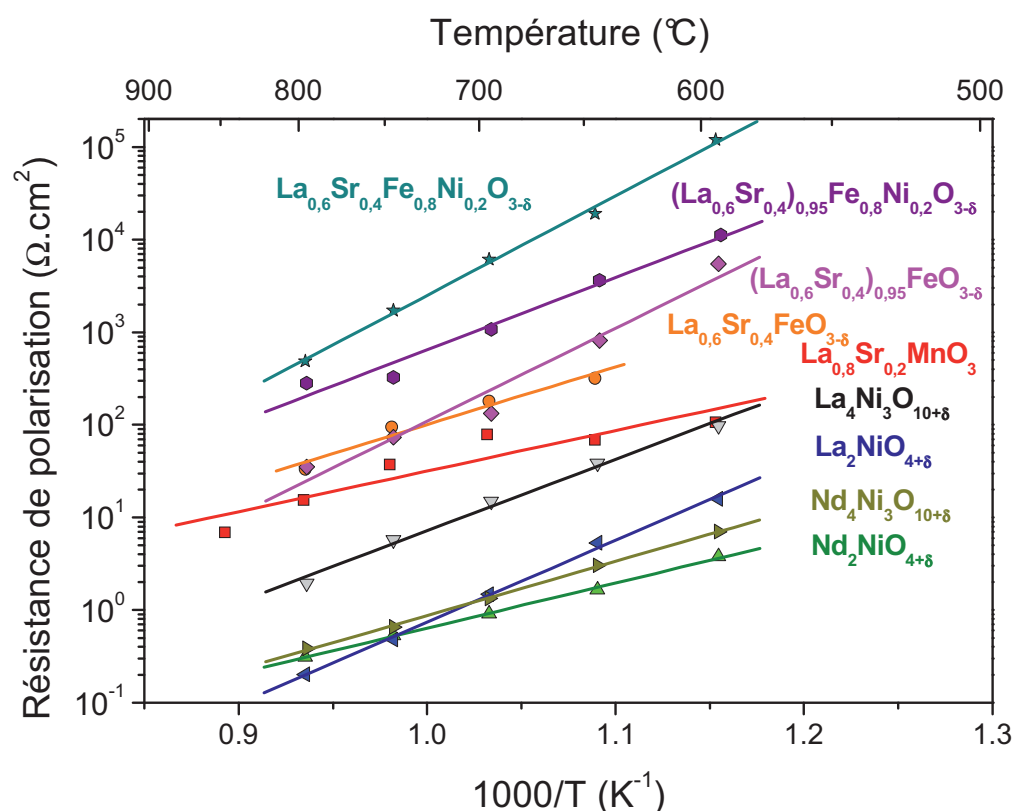


Figure IV.29. Résistances de polarisation mesurées par spectroscopie d'impédance sous air, sur électrolyte 3YSZ.

Pour tous les matériaux étudiés, la résistance de polarisation diminue lorsque la température augmente, selon un comportement de type Arrhenius.

En considérant la moyenne des résistances de polarisation sur la gamme de températures étudiées, l'ordre suivant peut être établi entre les différents matériaux.

Le matériau de référence, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM, poudre commerciale, $D_v(0,5) = 2,6 \mu\text{m}$), présente une valeur de résistance intermédiaire entre les matériaux de type $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ (avec $x = 1$ ou $0,95$ et $y = 0$ ou $0,2$; LSF(N)) et les matériaux de type $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{(3n+1)+\delta}$ (avec $n = 1$ ou 3).

Cet ordre entre LSM et les matériaux de type LSF(N) ne correspond pas à celui trouvé dans les travaux réalisés par ailleurs [59, 67] sur des électrolytes de YSZ (dont le taux de substitution n'est pas reporté). Cette différence peut s'expliquer par la mauvaise adhérence de ces matériaux sur l'électrolyte 3YSZ dans le cadre de cette étude (*cf.* Chapitre III), en particulier de LSFN.

Les phases $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Nd) présentent les résistances de polarisation les plus faibles. Celles de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ sont du même ordre de grandeur, environ $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C et correspondent aux valeurs mesurées par ailleurs à l'ICMCB [120]. $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ est le moins bon de cette série et présente des valeurs assez proches de LSM. G. Amow *et al.* [102] obtiennent des valeurs semblables pour ce composé, de l'ordre de $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, à 800°C .

Notons que la méthodologie utilisée ici pour comparer les différents matériaux ne s'est pas avérée être optimale. Il semble notamment que les conditions de mise en forme standard pour tous les matériaux de cette étude sur l'électrolyte 3YSZ ne sont pas adéquates pour LSF et LSFN (lacunaires ou non). Des essais d'optimisation d'accrochage de ces matériaux ont été réalisés mais se sont avérés infructueux. Faute de temps, cette étude s'est ensuite focalisée sur les quatre composés présentant les meilleures résistances de polarisation : $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$.

VIII.3.b Densité de courant d'échange

La figure IV.30 représente les valeurs des densités de courant d'échange (*cf.* méthode décrite au paragraphe VII.3 de ce chapitre) pour les quatre matériaux retenus, en fonction de la température. Par ailleurs, les données reportées sous forme de droites dans ce même graphique ont été calculées à partir de valeurs de coefficients d'échange de surface (k) mesurés par la méthode d'échange isotopique $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ et publiés dans la littérature [98].

En effet, à partir de l'expression du flux d'oxygène J à l'interface électrode / électrolyte il est possible de démontrer le lien entre la densité de courant d'échange i_0 et le coefficient d'échange de surface k (cf. Relation (IV.9)).

$$J = \frac{1}{2} \times \frac{i_0}{zF} = \frac{k}{V_m} \quad (\text{IV.9})$$

La densité de courant d'échange peut donc être estimée à partir des valeurs du coefficient d'échange de surface selon la relation (IV.10).

$$i_0 = \frac{8 \times F \times k}{V_m} \quad (\text{IV.10})$$

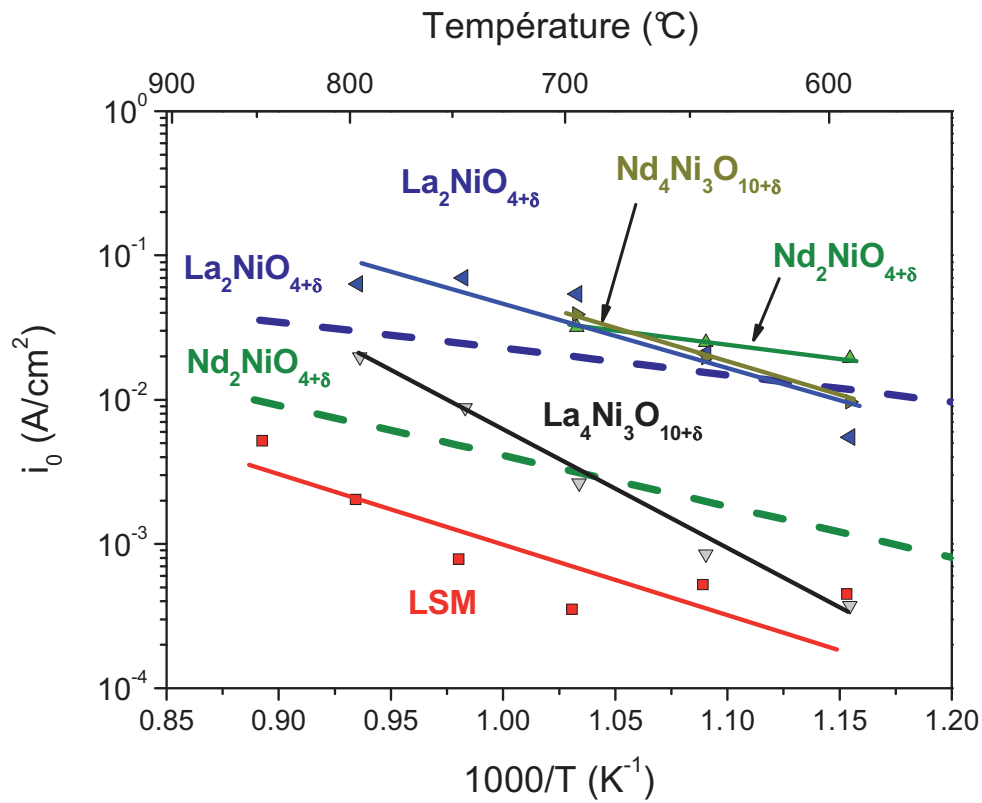


Figure IV.30. Densités de courant d'échange pour $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, sur électrolyte 3YSZ, sous air. Les droites en pointillés représentent les densités de courant d'échange obtenues à partir des valeurs des coefficients d'échange de surface rapportées dans la littérature [98].

Comme pour les valeurs de résistance de polarisation présentées à la figure IV.29, les densités de courant reportées à la figure IV.30 sont normalisées par rapport à la surface géométrique des électrodes de travail.

Les densités de courant d'échanges mesurées dans le cadre de cette étude suivent une loi de type Arrhenius.

A l'exception de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, les phases de Ruddlesden-Popper étudiées présentent des densités de courant d'échange du même ordre de grandeur, de l'ordre de 50 mA/cm^2 à 700°C , soit deux ordres de grandeur plus élevées que celles mesurées pour LSM à la même température.

Comme c'était le cas pour les résistances de polarisation à $i_{dc} = 0$ (*cf.* Figure IV.29), $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ présente des valeurs intermédiaires entre celles mesurées pour LSM et les autres phases de Ruddlesden-Popper.

Les densités de courant d'échange calculées à partir du coefficient d'échange de surface ne semblent pas en accord avec les valeurs déterminées électrochimiquement, quel que soit le matériau. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les mesures de coefficient d'échange de surface sont réalisées sur des échantillons denses alors que les mesures électrochimiques sont réalisées sur des électrodes poreuses. Dans ce second cas, la surface active est différente de la surface géométrique.

VIII.3.c Densité de courant en fonction de la surtension de l'électrode de travail

A la figure IV.31 sont reportées les courbes $i = f(\eta)$ mesurées à 600 , 700 et 800°C . A ces trois températures, les nouveaux matériaux d'électrode proposés pour cette étude présentent des densités de courant supérieures à celles mesurées pour le LSM.

De nouveau, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ a un comportement différent des trois autres phases de Ruddlesden-Popper et souffre notamment d'une forte activation aux basses températures. Par exemple, à 600°C , les densités de courant mesurées pour de faibles surtensions de l'électrode sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour LSM, alors que pour les fortes polarisations, celles-ci sont équivalentes à celles mesurées pour les autres matériaux de type Ruddlesden-Popper ne présentant pas ou peu d'activation.

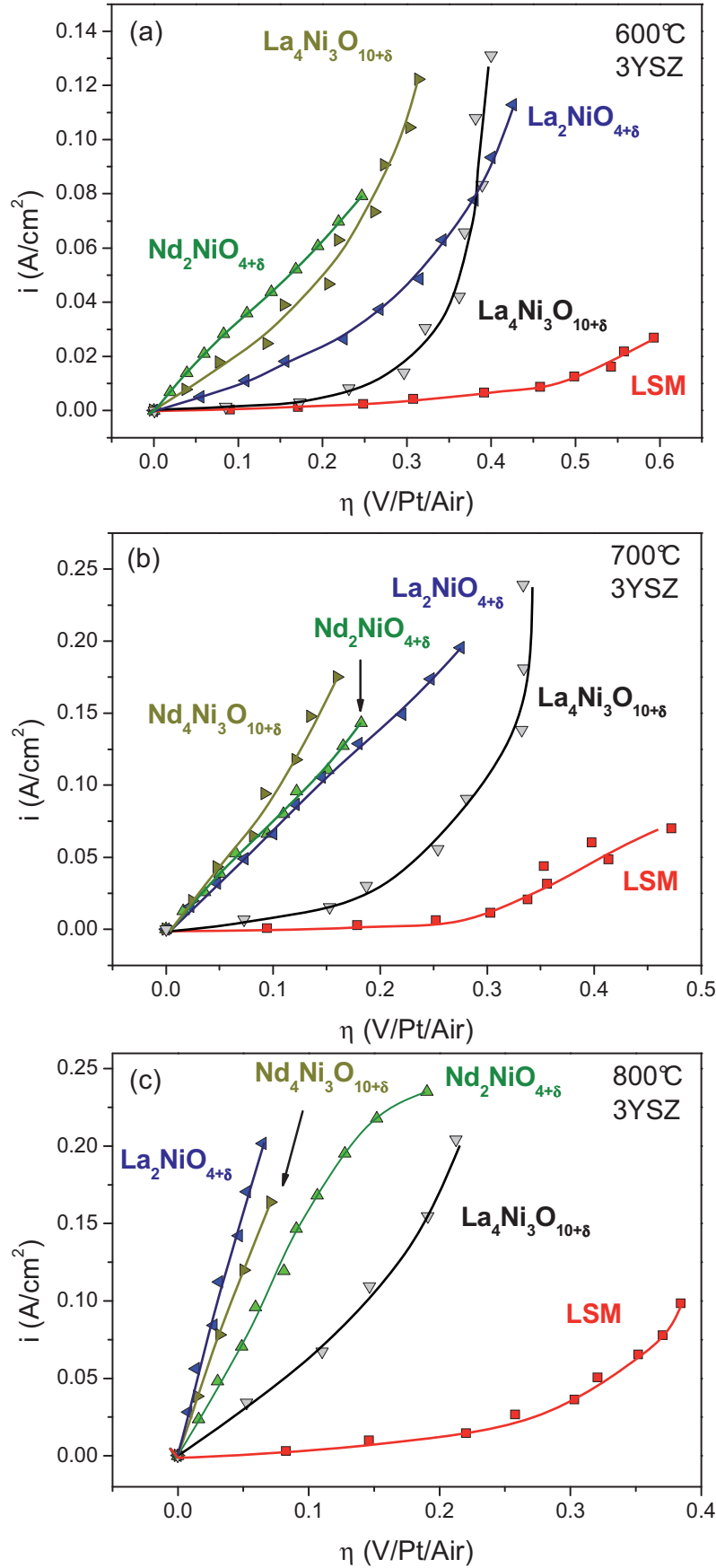


Figure IV.31. Densités de courant en fonction de la surtension de l'électrode de travail pour $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, sur électrolyte 3YSZ, sous air, à 600 (a), 700 (b), 800°C (c).

Le tableau IV.2 rapporte les valeurs des densités de courant mesurées sur ces courbes, pour des valeurs de surtension de 50 mV et 100 mV (une surtension de 100 mV n'ayant pas été atteinte avec tous les matériaux de la liste dans la gamme de courant autorisée par le banc de mesures).

Tableau IV.2. Densités de courant mesurées pour des surtensions de 50 et 100mV.
Les valeurs reportées en gras indiquent les plus fortes valeurs obtenues.

	i (mA/cm ²) pour $\eta = 50$ mV			i (mA/cm ²) pour $\eta = 100$ mV		
	600°C	700°C	800°C	600°C	700°C	800°C
LSM	0,388	0,673	3,42	0,631	1,50	6,82
Nd ₂ NiO _{4+δ}	17,4	38,1	76,8	32,9	73,1	158
La ₂ NiO _{4+δ}	4,95	33,6	158	10,5	68,1	*
Nd ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	10,8	43,0	118	21,5	97,0	*
La ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	0,81	4,99	30,6	1,89	11,2	66,8

* : Les mesures n'ont pas atteint cette valeur de surtension

A l'exception de La₄Ni₃O_{10+δ}, les phases de Ruddlesden-Popper permettent d'obtenir des densités de courant au minimum 10 fois supérieures à celles mesurées avec LSM, quelque soit la température, pour une surtension de 50 ou 100 mV.

VIII.4 Choix des matériaux pour une étude en cellules complètes d'électrolyse

Au vu des résultats obtenus, une sélection des matériaux a été réalisée dans le but d'une intégration comme anode d'électrolyseur haute température.

Pour toutes les études comparatives réalisées, les matériaux de type Ln₂NiO_{4+δ} (Ln = Nd ou La) ainsi que Nd₄Ni₃O_{10+δ} ont montré des performances bien supérieures à celles obtenues pour les autres matériaux. Toutefois, aucune différence nette n'étant apparue entre ces trois composés, ils ont donc été tous trois choisis pour une étude en conditions réelles.

Les matériaux de types LSF(N), lacunaires ou non sur le site A, n'ont quant à eux pas été retenus en raison de leur mauvais accrochage sur l'électrolyte 3YSZ (*cf.* Chapitre III), qui a certainement été la cause des résistances de polarisation très importantes.

Lors de cette étude en demi-cellules symétriques, La₄Ni₃O_{10+δ} présentant un comportement électrochimique sous polarisation différent des autres phases de Ruddlesden-Popper, il a également été retenu pour une étude en cellule complète afin de mieux comprendre cette différence.

IX. Mesures spécifiques réalisées sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Suite aux observations faites lors de mesures non détaillées dans ce manuscrit, une étude spécifique sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a été entreprise de manière à mieux comprendre le comportement de ce matériau sous polarisations anodique ($i_{dc} > 0$) et cathodique ($i_{dc} < 0$), à la température intermédiaire de 700°C , choisie comme étant représentative du domaine exploré dans notre travail.

IX.1 Comparaison des polarisations anodique et cathodique

En utilisant la même démarche que celle décrite précédemment, l'électrode de travail (*cf.* Figure IV.9.b) a dans un premier temps été étudiée sous polarisation anodique (polarisation entre l'électrode de travail et l'électrode de référence de 0 à +1 V), puis sous polarisation cathodique (entre 0 et -1 V).

Comme précédemment, cet échantillon a été étudié sous courant constant (détermination du couple E_{TR}/i) et par spectroscopie d'impédance.

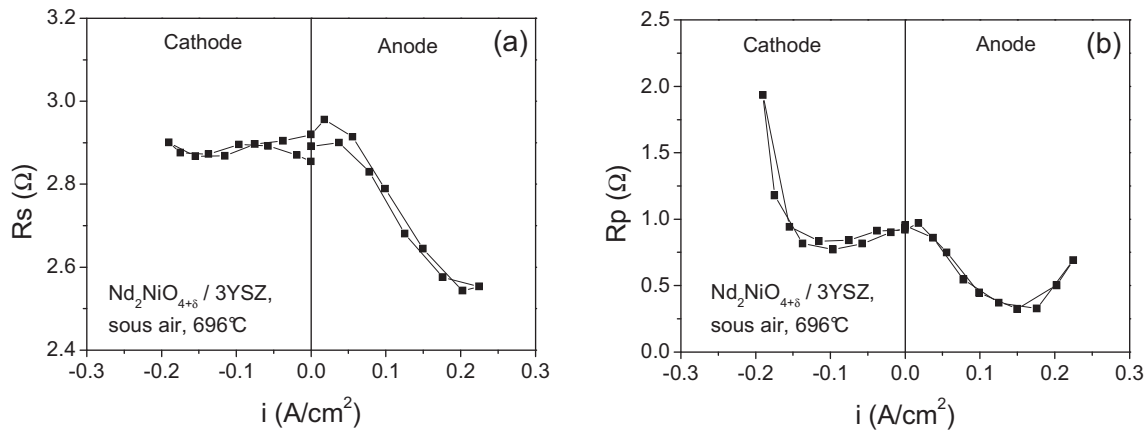


Figure IV.32. Résistances séries (a) et résistances de polarisation (b) mesurées sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, sous air, à 696°C , sous polarisations anodique et cathodique.

La figure IV.32 présente les valeurs des résistances séries (R_s) et des résistances de polarisation (R_p) déterminées par spectroscopie d'impédance en configuration "3 électrodes". La résistance série reste constante sous polarisation cathodique alors qu'elle diminue sous polarisation anodique. La résistance de polarisation présente quant à elle, que ce soit sous polarisation anodique ou cathodique, une diminution pour les faibles valeurs de polarisation suivie d'une augmentation pour les plus fortes polarisations. Ce phénomène s'explique comme précédemment par l'apparition, puis la forte augmentation d'une contribution aux basses fréquences sur les diagrammes d'impédance. Cette contribution liée au phénomène de

diffusion des gaz apparaît pour une plus faible valeur de densité de courant sous polarisation cathodique que sous polarisation anodique.

Cette contribution est ici visible à 696°C alors qu'elle ne l'était pas pour les mesures reportées à la figure IV.26. Ceci peut s'expliquer par une différence de la tortuosité des pores ou bien de l'épaisseur de l'électrode de travail entre les deux échantillons, qui ont pourtant été élaborés dans des conditions identiques. Cette différence souligne la sensibilité des comportements électrochimiques présentés par un même matériau en fonction de sa mise en forme.

Comme décrit au paragraphe IV de ce chapitre, pour chaque valeur de polarisation de l'électrode de travail, sa surtension est calculée à partir de la résistance série mesurée par spectroscopie d'impédance en configuration "3 électrodes" (*cf.* Relation (IV.5)).

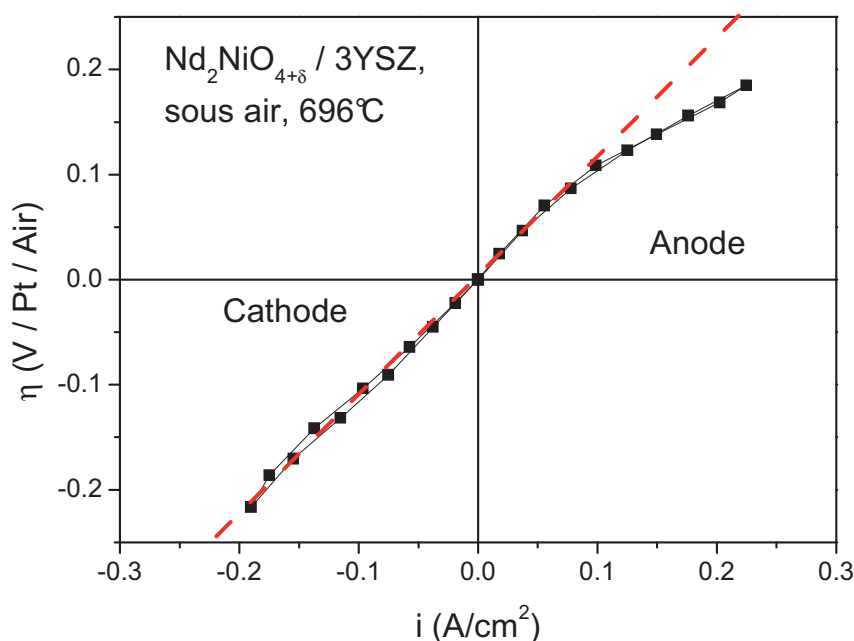


Figure IV.33. Surtension mesurée pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta} / 3\text{YSZ}$ sous air à 696°C, sous polarisations anodique et cathodique.

Sous polarisation cathodique, la surtension de l'électrode de travail a un comportement linéaire en fonction de la densité de courant traversant l'échantillon, sur toute la gamme étudiée (*cf.* Figure IV.33). Sous faible polarisation anodique, la surtension suit le même comportement (pente identique à la polarisation cathodique), mais à partir d'une densité de courant d'environ 0,1 A/cm², la pente de cette courbe diminue. L'inflexion observée traduit un comportement électrochimique meilleur du côté anodique que cathodique.

Comme abordé au chapitre I, la surtension appliquée à une électrode entraîne une modification de la pression partielle d'oxygène locale. Dans le cas d'un oxyde, ce dernier voit alors sa stœchiométrie en oxygène augmenter ou diminuer (si toutefois cela est compatible avec sa structure cristalline) pour atteindre un état stationnaire à cette nouvelle pression partielle d'oxygène. Dans le cas de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, la variation de cette stœchiométrie (δ) entraîne une modification de ses propriétés électrochimiques.

Les résultats présentés à la figure IV.33 indiquent que sous polarisation anodique (soit pour une pression partielle d'oxygène supérieure à celle de l'air dans le cas de ces mesures), il est possible avec $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ d'obtenir de plus fortes densités de courant que sous polarisation cathodique (soit pour une pression partielle d'oxygène inférieure).

Afin de mieux comprendre ce phénomène, des mesures ont été réalisées sous différentes pressions partielles d'oxygène.

IX.2 Etude du comportement électrochimique de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène

Les différentes pressions partielles d'oxygène utilisées ont été obtenues avec des mélanges O_2/Ar ou bien avec de l'air, les pressions partielles étant contrôlées en sortie du montage (cf. Figure IV.1)) à l'aide d'une jauge à oxygène à membrane zircone.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées depuis les fortes pressions partielles d'oxygène, jusqu'aux plus faibles.

Tableau IV.3. Débits d'oxygène, d'air et d'argon utilisés lors de cette étude.

D(O_2) (cm^3/min)	D(Air) (cm^3/min)	D(Ar) (cm^3/min)	p_{O_2} mesurée (atm)
80	-	-	0,84
-	80	-	0,21
2,9	-	36,8	0,12
0,6	-	59,4	0,017

IX.2.a Mesures à $i_{dc} = 0$

Les diagrammes d'impédance enregistrés en configuration "2 électrodes" présentent une résistance série (R_s) constante alors que la résistance de polarisation (R_p) augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue, en accord avec les phénomènes d'électrodes (*cf.* Figure IV.34). Cette augmentation est majoritairement due à la partie basses fréquences des diagrammes d'impédance.

De tels résultats avaient déjà été observés par F Mauvy *et al.* pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$ [121] et $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$ [122] sur un système de géométrie semblable avec un électrolyte épais (1 mm) de 8YSZ.

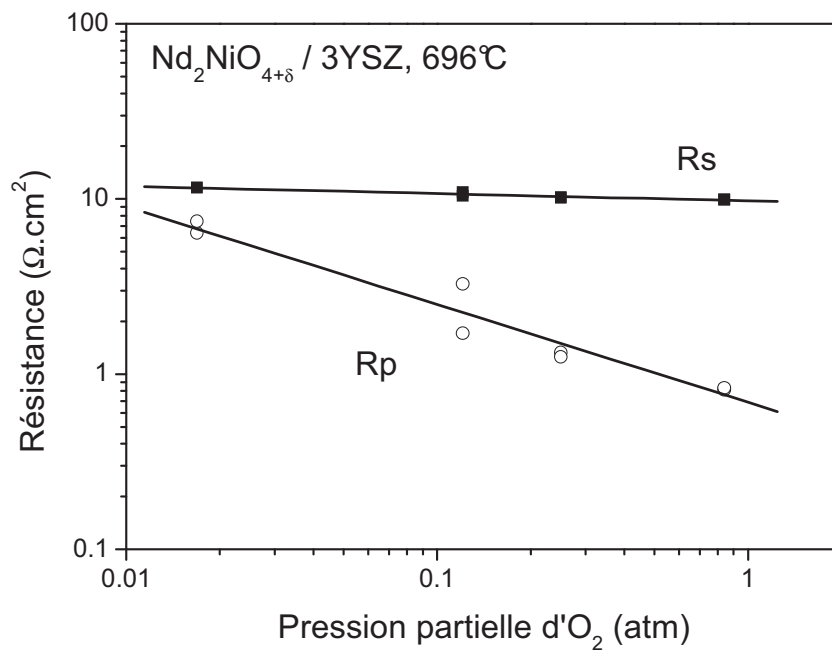


Figure IV.34. Résistance série (■) et résistance de polarisation (○) mesurées à $i_{dc} = 0$ par spectroscopie d'impédance en configuration "2 électrodes" en fonction de la pression partielle d'oxygène pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$ / 3YSZ.

L'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la p_{O_2} peut être décrite selon la relation suivante :

$$R_p = R_p^0 \times (p_{O_2})^n \quad (IV.11)$$

Il est connu que la valeur de n permet de déterminer la nature des espèces impliquées dans les réactions d'électrode [122].

$n = 1$: adsorption/désorption de l'oxygène moléculaire à la surface de l'électrode



$n = 1/2$: dissociation/recombinaison de l'oxygène moléculaire/atomique



$n = 1/4$: réaction de transfert de charge à l'électrode



Dans le cas des résultats obtenus ici pour $Nd_2NiO_{4+\delta}$, la pente de la régression linéaire des points reportés à la figure IV.34 donne une valeur de $n = 0,56$. Cette valeur proche de 0,5 laisse envisager qu'à 700°C l'étape limitante sur le domaine étudié est l'étape de dissociation/recombinaison de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique.

IX.2.b Mesures sous polarisation

Comme précédemment, l'échantillon a été étudié par spectroscopie d'impédance en configuration "3 électrodes", sous courant continu, afin de déterminer pour chaque valeur de polarisation, la surtension associée à l'électrode de travail.

On notera qu'à $i_{dc} = 0$, avec le montage utilisé, l'électrode de travail, la contre-électrode ainsi que l'électrode de référence sont à la même pression partielle d'oxygène, ce qui n'est plus le cas sous polarisation.

Les courbes $i = f(\eta)$ ainsi obtenues sont présentées à la figure IV.35. Les densités de courant mesurées, que ce soit sous polarisation anodique ou cathodique, sont d'autant plus élevées que la pression partielle en oxygène dans l'enceinte de mesure est importante. L'activité électrocatalytique de $Nd_2NiO_{4+\delta}$ est donc supérieure pour les fortes p_{O_2} et son utilisation plus favorable dans ces conditions.

Pour la mesure réalisée sous une pression partielle d'oxygène de 0,84 atm, la courbe obtenue est symétrique entre les cadrans anodique et cathodique. Plus la pression partielle en oxygène diminue, plus les courbes présentent une dissymétrie marquée entre ces deux cadrans.

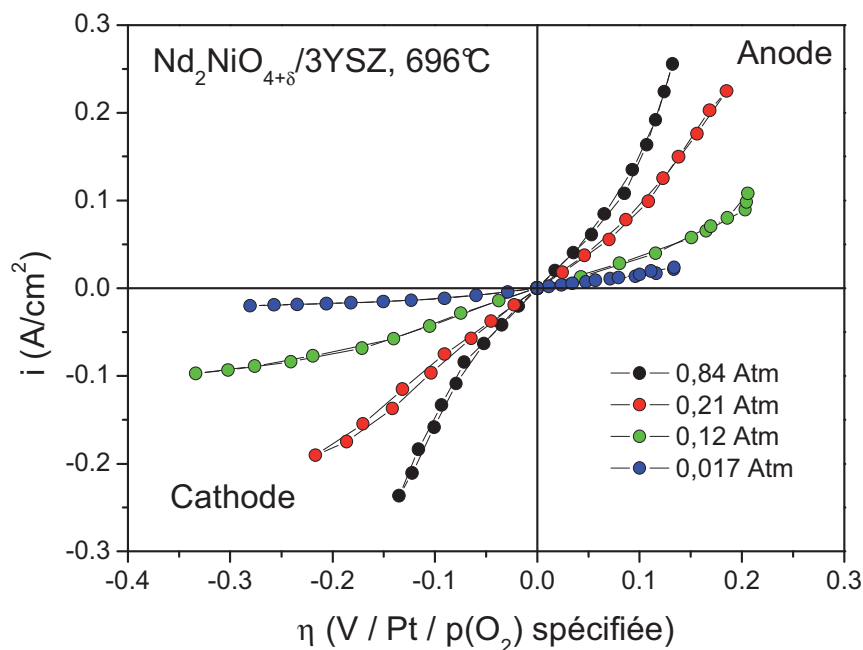


Figure IV.35. Densité de courant en fonction de la surtension sous polarisations anodique et cathodique pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ à différentes pressions partielles d'oxygène.

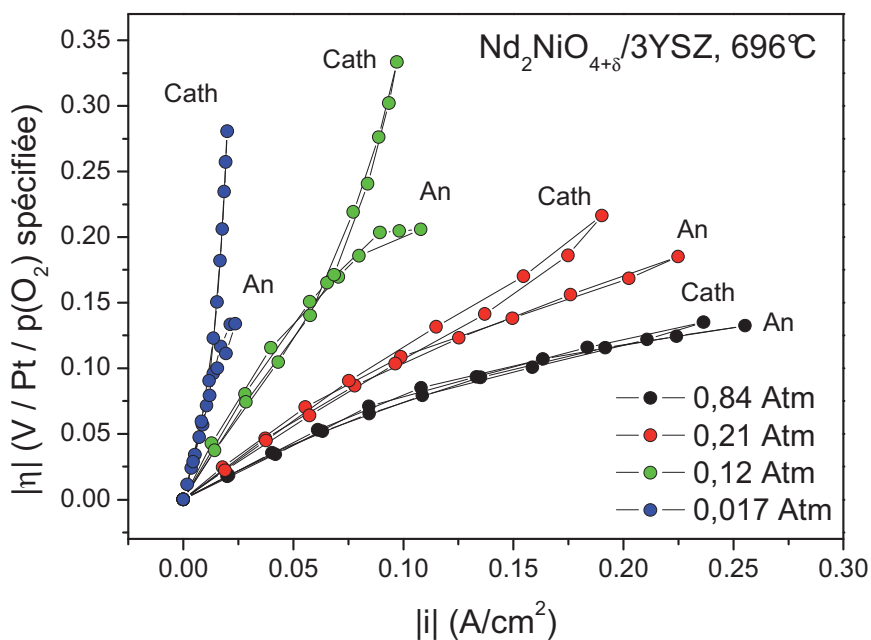


Figure IV.36. Comparaison des valeurs absolues des densités de courant obtenues sous polarisations anodique (An) et cathodique (Cath) pour $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / 3YSZ pour différentes pressions partielles d'oxygène.

En comparant ces différentes courbes en valeurs absolues (*cf.* Figure IV.36), il apparaît que pour les quatre p_{O_2} étudiées, à forte polarisation et pour une même densité de courant,

$|\eta_{\text{anodique}}| < |\eta_{\text{cathodique}}|$. Plus la pression partielle d'oxygène est faible, plus la divergence entre les deux courbes intervient à des densités de courant faibles.

En considérant que les p_{O_2} de surfaces peuvent être déterminées en utilisant la loi de Nernst en fonction de la surtension de l'électrode, les pressions partielles calculées dans le cas de la mesure réalisée à $p_{\text{O}_2} = 0,12 \text{ atm}$, pour une densité de courant de $0,1 \text{ A/cm}^2$ sont données au tableau IV.4. On constate que cette pression partielle locale atteint rapidement des valeurs très faibles sous polarisation cathodique.

Tableau IV.4. Surtensions mesurées pour une densité de courant de $0,1 \text{ A/cm}^2$ sous p_{O_2} de $0,12 \text{ atm}$, à 696°C , pour une cellule symétrique $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta} / 3\text{YSZ}$, et pressions partielles d'oxygène correspondantes calculées par la loi de Nernst.

	$i = +0,1 \text{ A/cm}^2$	$i = -0,1 \text{ A/cm}^2$
$\eta \text{ (V/Pt/(} p_{\text{O}_2}) = 0,12 \text{ atm)}$	0,20	-0,33
$p_{\text{O}_2} \text{ calculée (atm)}$	$1,8 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-8}$

Sur la base des hypothèses précédentes, lorsque l'électrode de travail est polarisée à $+0,1 \text{ A/cm}^2$, sa pression partielle de surface est de $1,8 \cdot 10^3 \text{ atm}$ alors que celle de la contre-électrode est de $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$. On peut alors penser que l'activité électrocatalytique de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ pour la réduction de l'oxygène diminue fortement sous une si faible atmosphère. Dans ce cas, l'étude de l'électrode de travail sous polarisation anodique est donc limitée par la capacité du matériau constituant la contre-électrode.

Les résultats présentés dans ce paragraphe mettent en évidence que les performances électrochimiques de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sont d'autant meilleures que la pression partielle en oxygène est élevée, que ce soit sous polarisation anodique ou cathodique. L'utilisation de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est donc plus favorable en présence d'une forte pression partielle en oxygène, que ce soit pour une utilisation en tant que cathode SOFC ou bien d'anode EHT.

De plus, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ présente des densités de courant plus importantes sous polarisation anodique que cathodique. Ces résultats peuvent être expliqués en considérant les p_{O_2} locales sous polarisation, dans le sens où une surtension positive de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ entraîne une augmentation locale de la pression partielle d'oxygène, et une polarisation négative diminue la p_{O_2} en surface de l'électrode.

Ces meilleures propriétés électrocatalytiques sous forte p_{O_2} peuvent être reliées à la capacité qu'a ce matériau à accommoder un fort taux d'oxygène interstitiel au sein de sa structure (*cf.* Chapitre III, [123]).

Ces résultats confirment donc tout l'intérêt de l'utilisation de $Nd_2NiO_{4+\delta}$ (et par extrapolation, les phases de Ruddlesden-Popper) comme matériaux d'anode d'électrolyseur haute température.

X. Conclusions

Dans le but de comparer la série des matériaux sélectionnés pour une utilisation en tant qu'anode d'électrolyseur haute température, un banc spécifique de mesures électrochimiques a été développé à l'ICMCB. Grâce à une configuration de mesures en trois électrodes, ce banc a permis l'étude sous polarisation et sous air de plusieurs matériaux, sur une gamme de température comprise entre 600 et 800°C.

La comparaison de diverses valeurs représentatives de leurs propriétés électrochimiques en demi-cellules (résistance de polarisation, densité de courant en fonction de la surtension et densité de courant d'échange), a permis de réaliser un classement de ces différents composés.

Entre 600 et 800°C, sous air, les phases de Ruddlesden-Popper (à l'exception de $La_4Ni_3O_{10+\delta}$) ont montré des performances nettement supérieures à celles présentées par le matériau d'anode de référence, LSM.

Pour des raisons encore inconnues, $La_4Ni_3O_{10+\delta}$ présente un comportement différent des autres phases de Ruddlesden-Popper. Ces mesures réalisées sur plusieurs échantillons indiquent que ce matériau présente des résistances de polarisation et des densités de courant d'échange intermédiaires à celles de LSM et des autres phases de Ruddlesden-Popper, ceci quelque soit la température étudiée. Cette observation s'explique en partie par la forte activation électrochimique présentée par ce matériau, visible sur les courbes $i = f(\eta)$.

Ces différentes observations peuvent en partie être reliées à la faible évolution de la stoechiométrie en oxygène de ce matériau en fonction de la température comparativement à $Nd_4Ni_3O_{10+\delta}$ (*cf.* Figure III.6), suggérant une plus faible mobilité de l'oxygène.

L'étude des composés de type $(La_{0,6}Sr_{0,4})_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ (avec $x = 1$ ou $0,95$ et $y = 0$ ou $0,2$) a montré pour tous ces matériaux des résistances de polarisation à $i_{dc} = 0$ très importantes par

rapport à celle de LSM, contrairement à ce qui a pu être rapporté dans la littérature. Ceci provient vraisemblablement d'une mauvaise adhérence de ces composés sur l'électrolyte 3YSZ, malgré les essais d'optimisations de l'accrochage. Toutefois, les densités de courant mesurées (non présentées dans ce chapitre) sont du même ordre de grandeur que celles présentées par LSM, ce qui laisse envisager que ces matériaux pourraient donner de bien meilleures performances dans le cas où le problème d'adhérence serait résolu.

Néanmoins, le but de cette étude étant l'intégration d'un nouveau matériau d'anode d'électrolyse compatible avec l'électrolyte 3YSZ, cette famille de matériaux n'a pas été retenue pour la suite du travail.

Notre choix pour une intégration comme anode d'électrolyseur s'est finalement porté sur les trois matériaux ayant présenté les meilleures propriétés électrochimiques : $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$.

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ayant montré un comportement électrochimique différent des autres phases de Ruddlesden-Popper, nous avons également décidé de l'étudier en cellule complète d'électrolyse afin de mieux comprendre cette différence.

$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ étant l'un des matériaux ayant présenté les meilleurs résultats lors de cette étude, des mesures supplémentaires ont été réalisées avec ce dernier, sous polarisations anodique et cathodique et sous différentes pressions partielles d'oxygène afin de mieux comprendre son comportement sous courant. Une étude sous p_{O_2} réalisée à 700°C a permis de mettre en évidence l'étape de dissociation/recombinaison de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique à la surface de l'oxyde $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ comme étape limitante du mécanisme de réaction d'électrode.

Ces mesures ont montré que les performances présentées par ce composé étaient d'autant meilleures que la pression partielle en oxygène était importante. De plus, il a été observé que sous polarisation anodique, ces performances étaient plus élevées que sous polarisation cathodique. Ces résultats ont été interprétés comme étant reliés à l'évolution locale de la pression partielle en oxygène au niveau de l'électrode sous polarisation. Ce résultat est de plus confirmé par une étude publiée très récemment pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dont les résistances de polarisation sont plus faibles sous polarisation anodique que cathodique [104].

Enfin notre étude a montré qu'une attention particulière doit être apportée à la mise en forme des électrodes et leur microstructure lors d'une intégration dans une cellule d'électrolyse complète afin d'éviter les limitations dues à la diffusion de l'oxygène dans les pores.

Chapitre V :

Mesures en cellules complètes

Suite à la sélection des matériaux présentant les meilleures propriétés électrochimiques sous polarisation anodique sous air (*cf.* Chapitre IV), une étude en cellules complètes a été réalisée. Dans un premier temps, ce chapitre présente les performances obtenues avec des cellules complètes comportant comme anode les différents matériaux sélectionnés au chapitre IV. Ces performances sont comparées lors du fonctionnement en mode EHT, mais aussi en fonctionnement en mode SOFC, à une cellule de référence, entièrement commerciale comportant une électrode à oxygène à base de LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ dont la composition exacte n'est pas communiquée par le fournisseur).

Le but de la seconde partie de ce chapitre est d'analyser les différentes contributions électriques des éléments constitutifs du cœur de la cellule lors du fonctionnement EHT.

I. Description du banc de mesures 3 atmosphères

Les mesures décrites dans ce chapitre ont été réalisées sur le banc "Paddington" du Laboratoire d'Essais et Validation des composants H_2/PAC (LEV) du CEA Grenoble. Ce banc dédié à l'EHT permet les mesures en mono-cellules complètes. La cellule à étudier est introduite dans un support céramique qui est ensuite placé entre deux tubes d'alumine constituant les chambres anodique et cathodique. Une fois le montage mis en place, chacune des deux électrodes de la cellule peut être soumise à une atmosphère spécifique.

Ce banc possède également la particularité d'être équipé d'une 3^{ème} chambre indépendante et étanche par rapport aux deux autres (*cf.* Figure V.1). Cette dernière peut être balayée par une atmosphère contrôlée. Elle permet ainsi l'utilisation d'une électrode de référence sous pO_2 fixe pour la caractérisation de cellules à électrolyte support comme tel est le cas de cette étude.

L'étanchéité entre les différentes chambres de ce montage est réalisée grâce à des joints d'or et un verre de scellement à base de silice.

Ce dispositif est placé dans un four permettant des mesures jusqu'à une température limite de 900°C en raison de l'utilisation de joints d'or.

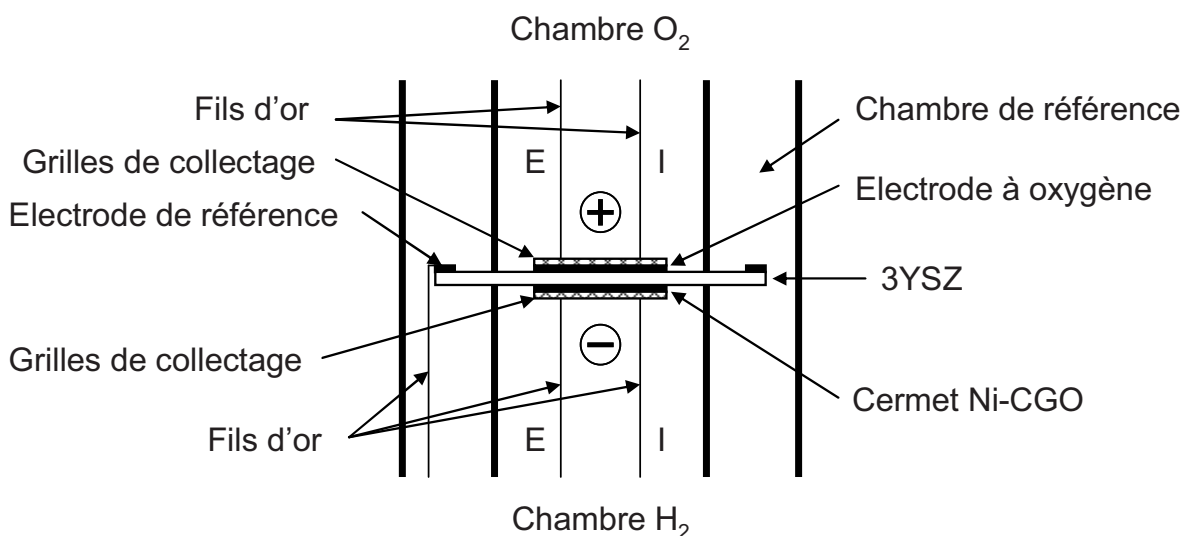


Figure V.1. Schéma du banc de mesures "Paddington".

L'alimentation en gaz au niveau des électrodes de travail (anode et cathode) est réalisée grâce à des diffuseurs (non représentés sur la figure V.1) qui distribuent les gaz de manière axiale depuis le centre des électrodes. Les gaz non consommés sont évacués sur le pourtour.

Le banc est équipé d'un dispositif composé de débitmètres et d'électrovannes relié à un réseau de gaz pouvant alimenter chacune des chambres en un mélange variable en air, oxygène, hydrogène, azote ou argon. En fonctionnement EHT, la vapeur d'eau est obtenue par évaporation complète d'eau déionisée liquide dans une pré-chambre chauffée à 150°C. Cette vapeur d'eau est ensuite entraînée par un mélange Ar / H₂ circulant vers la chambre H₂ du banc.

Les divers fils de connexions électriques à l'intérieur du montage sont constitués d'or. Le collectage du courant au niveau des électrodes de travail est réalisé à l'aide d'une fine grille de platine (3600 mailles/cm²) en contact avec la cellule, recouverte d'une grille d'or (1024 mailles/cm²) soudée aux fils de connexion. Une pression contrôlée par des capteurs est appliquée sur les diffuseurs au niveau de chaque électrode par l'intermédiaire de vérins mécaniques afin d'obtenir un collectage optimal du courant. Sur chacune des deux électrodes de travail, les mesures de courant et de tension se font par des fils indépendants (mesure dite en "quatre fils").

Comme pour les caractérisations électriques décrites au chapitre IV, les mesures ont été réalisées en utilisant ou non l'électrode de référence. Aussi, la même terminologie de mesures en configuration 2 ou 3 électrodes sera utilisée dans ce chapitre.

II. Description de la géométrie des cellules

Les mono-cellules étudiées dans ce chapitre sont des cellules planes à électrolyte support. L'électrolyte a un diamètre de 50 mm et chacune des deux électrodes a un diamètre de 20 mm (soit une surface géométrique de $3,14 \text{ cm}^2$). La demi-cellule : électrode à hydrogène / électrolyte est un produit commercial. L'électrode à oxygène a été réalisée à l'ICMCB par sérigraphie (*cf.* Chapitre III). L'électrolyte est un substrat épais de $90 \mu\text{m}$ d'épaisseur constitué de zircone stabilisée sous sa forme quadratique avec 3 mol % d'oxyde d'yttrium (3YSZ). L'électrode à hydrogène est un cermet composé de nickel et d'oxyde de cérium substitué à l'oxyde de gadolinium (Ni-CGO). L'épaisseur de chacune des deux électrodes est de l'ordre de $30 \mu\text{m}$ comme cela est visible à la figure V.2.

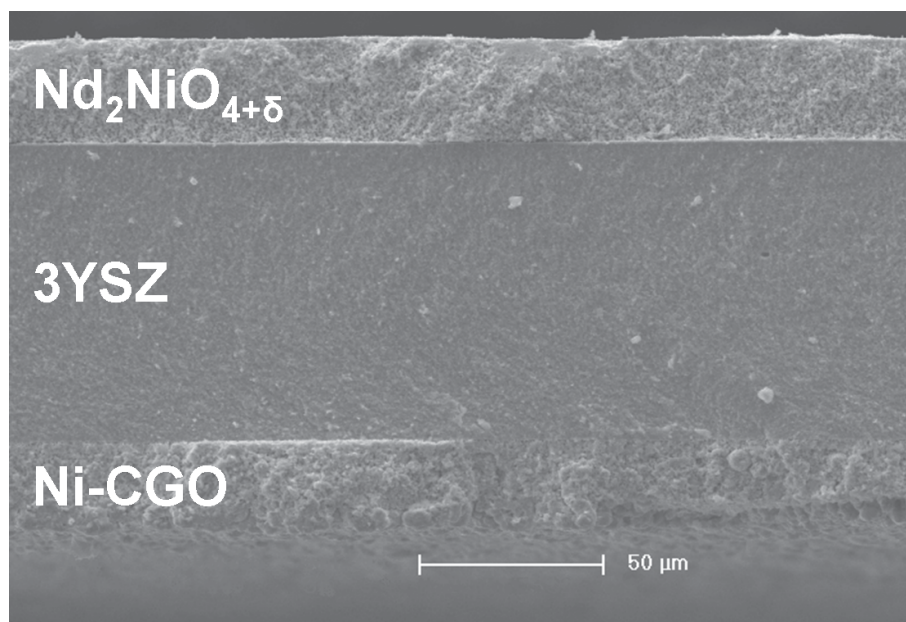


Figure V.2. Image MEB de la coupe d'une cellule Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ à l'issue des mesures électrochimiques.

Afin de comparer les résultats obtenus avec les cellules élaborées dans le cadre de ce travail avec des valeurs qualifiées de "référence", nous avons étudié dans les mêmes conditions, une cellule commerciale de type SOFC ; elle est constituée du même électrolyte (3YSZ, $90 \mu\text{m}$), de la même électrode à hydrogène (Ni-CGO, $30 \mu\text{m}$) et d'une électrode à oxygène optimisée à base de LSM (une couche composite 8YSZ/LSM en contact avec l'électrolyte et une couche de LSM seul), d'une épaisseur totale comprise entre 30 et $50 \mu\text{m}$.

Afin de pouvoir réaliser des mesures en "3 électrodes", une électrode de référence a été peinte sur le pourtour de l'électrolyte du côté de l'électrode à oxygène (anneau d'une largeur de

2 mm) avec une laque d'or, comme cela est schématisé à la figure V.3. Avant son utilisation dans le dispositif de mesures, cette laque nécessite un traitement thermique à 750°C durant 15 minutes sous air.

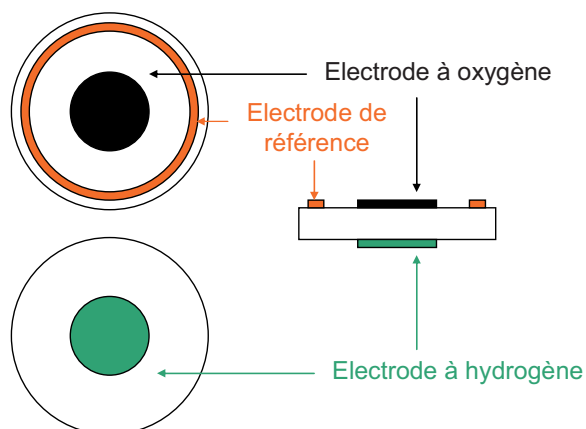


Figure V.3. Schéma montrant la disposition des électrodes d'une cellule.

La distance entre l'électrode à oxygène et l'électrode de référence est supérieure à 1 cm (soit plus de 100 fois l'épaisseur de l'électrolyte). Cette distance est volontairement importante pour que, même sous forte polarisation, les lignes de courant traversant l'électrolyte ne perturbent pas la tension de l'électrode de référence (*cf.* Chapitre IV) [113].

Cette géométrie annulaire de l'électrode de référence a l'avantage de moyenner le potentiel mesuré sur tout le tour de la cellule, ce qui minimise les perturbations pouvant apparaître lorsque les électrodes de travail ne sont pas parfaitement alignées [124, 125].

Avec cette géométrie de mesure, une contre-électrode plus large que l'électrode de travail entraînerait également des distorsions des diagrammes d'impédance [126]. Il est donc indispensable que les électrodes de travail aient la même surface géométrique, ce qu'un dépôt par sérigraphie permet aisément d'obtenir.

III. Protocole d'essai d'une cellule

La partie du banc de mesure portée à haute température est constituée d'un assemblage complexe de matériaux différents. Afin d'éviter un endommagement causé par les différences de coefficients de dilatation thermique, les rampes de chauffage et de refroidissement lors des essais sont faibles, soit 0,5°C/min.

Avant toute mesure électrochimique, il est nécessaire de procéder à deux étapes préalables. Dans un premier temps, le montage est porté à 900°C pendant 1h30 afin que le verre de scellement prenne sa forme et permette d'obtenir l'étanchéité entre les différents compartiments. Le chauffage jusqu'à cette température est réalisé en imposant un balayage d'air au niveau de l'électrode à oxygène et d'argon au niveau de l'électrode à hydrogène.

Ensuite, la température est abaissée à 750°C afin de procéder à la réduction de l'électrode à hydrogène, mélange d'oxydes NiO-CGO. La réduction est réalisée par un mélange Ar / H₂ dans lequel la proportion en hydrogène est progressivement portée de 0 à 100 % selon un protocole prédéfini et semblable pour toutes les cellules étudiées. Cette étape permet d'obtenir une conductivité élevée de l'électrode à hydrogène, nécessaire au fonctionnement EHT.

Pour chacune des cellules, les mesures électrochimiques sont réalisées successivement à 750, 800 puis 850°C. Le rapport p_{H_2O}/p_{H_2} étant égal à 1,9 en entrée de la chambre à hydrogène (sauf au paragraphe IV.2.c où l'influence de la composition de ce mélange gazeux est étudiée), la proportion absolue d'eau dans ce mélange est de 50 % en volume. La forte proportion d'hydrogène introduite a été choisie afin de ne pas réoxyder le cermet et pour permettre un fonctionnement à la fois en mode EHT ou en mode SOFC.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un générateur de courant (TTi QL355P 15V-5A) ou un potentiostat (Autolab PGSTAT 302N) équipé d'un analyseur de réponse en fréquence (FRA).

Les courbes de polarisation ont été enregistrées pour des tensions de cellule comprises entre l'OCV et 1,5 V (mode EHT) et entre l'OCV et 0,5 V (mode SOFC). Ces seuils ont été choisis de manière à éviter une dégradation accélérée de la cellule. Après une première mesure des densités de courant en mode potentiostatique aux valeurs seuil, les courbes de polarisation ont été enregistrées en mode galvanostatique en imposant une valeur de i_{dc} durant 180 s et en relevant la valeur de la tension après cette période de stabilisation. Toutes ces mesures ont été réalisées depuis l'OCV jusqu'aux fortes polarisations, puis de nouveau jusqu'à l'OCV pour examiner la reproductibilité de la mesure et l'influence d'une forte polarisation.

Les mesures d'impédance complexe ont également été réalisées en mode galvanostatique, avec une amplitude (i_{ac}) de 100 mA, de 10⁴ à 10⁻¹ Hz. Les mesures sous polarisation ont été réalisées avec une période de conditionnement de 180 s à i_{dc} fixe avant l'enregistrement des diagrammes d'impédance.

Les performances des diverses cellules ont été évaluées par la mesure de deux valeurs caractéristiques : la densité de courant traversant la cellule et la résistance totale de celle-ci, normalisée par rapport à la surface géométrique des électrodes de travail (Area Specific Resistance : ASR). Ces deux grandeurs ont été mesurées pour une valeur de 1,3 V en mode EHT et de 0,7 V en mode SOFC. Les valeurs d'ASR ont été déterminées par régression linéaire des points de mesures des courbes de polarisation entre 1,25 et 1,35 V en mode EHT et entre 0,65 et 0,75 V en mode SOFC.

Les taux de conversion d'eau en dihydrogène reportés pour les fonctionnements EHT ont été calculés à partir du débit molaire d'hydrogène produit, D_{H_2} , lui-même calculé à partir de la densité de courant, en considérant un rendement faradique de 100 %, selon la relation (V.1), divisé par le débit molaire d'eau introduite dans la chambre cathodique.

$$D_{H_2} = \frac{I}{z \times F} \quad (V.1)$$

Dans la relation (V.1), D_{H_2} est le débit molaire d'hydrogène pour un courant I appliqué à la cellule. z est le nombre d'électrons échangés (ici $z = 2$) par mole d'hydrogène et F est le nombre de Faraday.

IV. Mesures en configuration "2 électrodes"

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus soit en fonctionnement EHT, soit en fonctionnement SOFC. Aussi, les électrodes ne seront pas nommées anode et cathode (dénominations variant en fonction de la polarisation appliquée à la cellule), mais électrode à oxygène (pôle (+)) et électrode à hydrogène (pôle (-)).

IV.1 Courbes de polarisation

La figure V.4 présente les courbes de polarisation obtenues pour les différentes cellules étudiées, sous polarisation EHT et SOFC, sous le même flux gazeux en entrée de la chambre hydrogène.

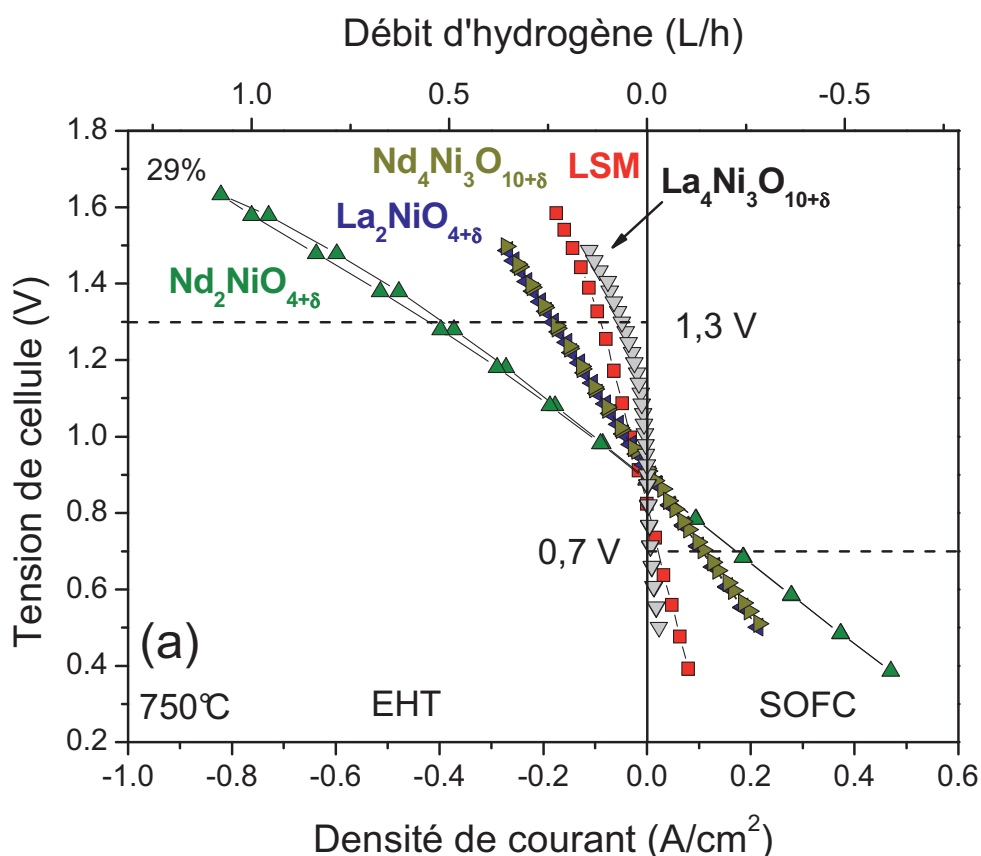


Figure V.4. Courbes de polarisation obtenues à 750°C (a), en fonctionnement EHT et SOFC, avec un rapport $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ de 1,9. Le taux de conversion d' H_2O en H_2 est indiqué pour la plus forte densité de courant.

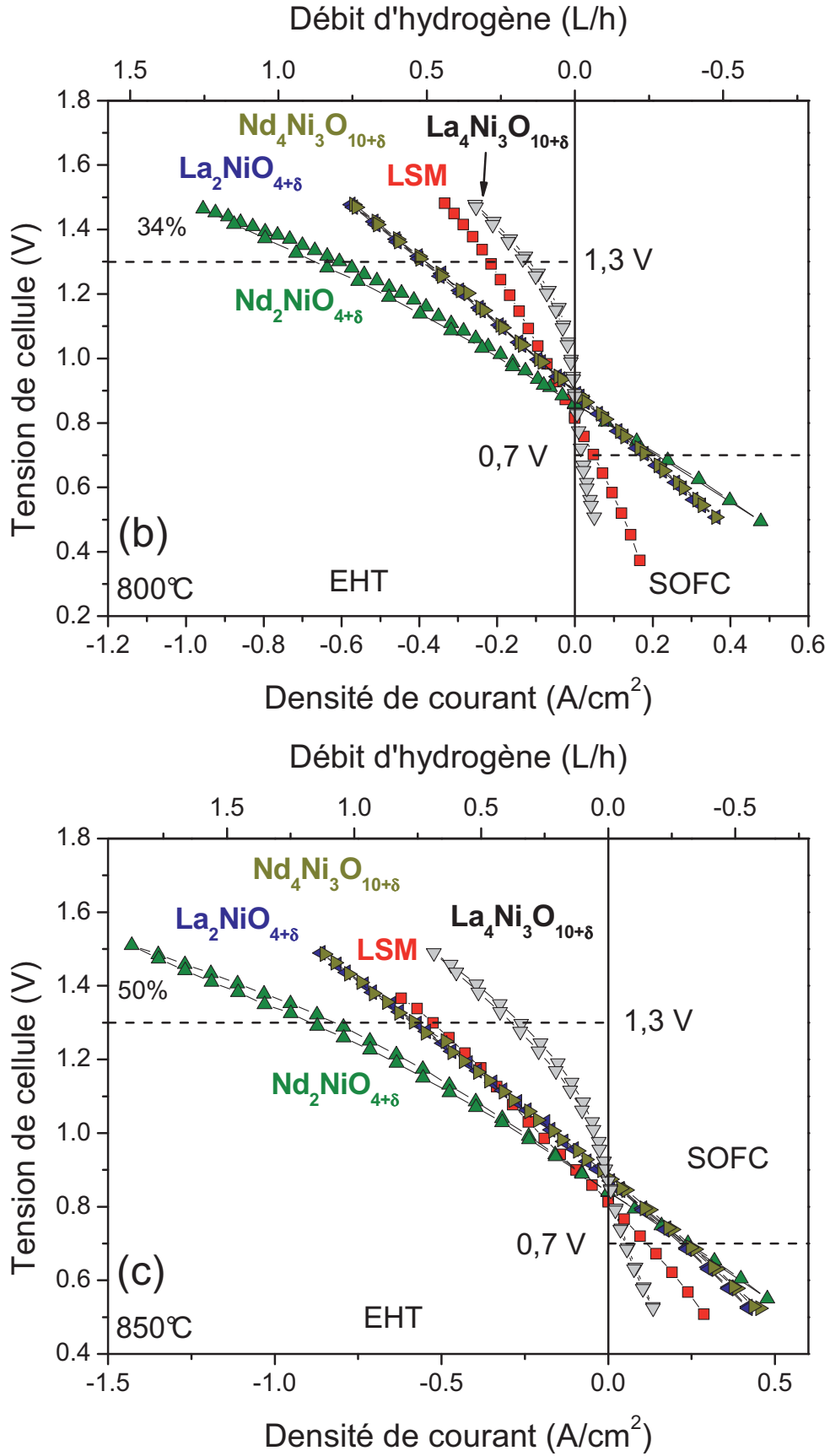


Figure V.4. Courbes de polarisation obtenues à 800°C (b) et 850°C (c), en fonctionnement EHT et SOFC, avec un rapport $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ de 1,9. Le taux de conversion d' H_2O en H_2 est indiqué pour la plus forte densité de courant.

Les cellules étudiées présentent toutes une bonne réversibilité des courbes (i-E) entre le mode EHT et le mode SOFC, comme observé lors de certains travaux antérieurs [73, 127, 55].

Aux trois températures étudiées, les cellules comportant $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ont des performances meilleures que la cellule commerciale de référence avec LSM, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ étant la plus performante, et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ la plus faible.

Les courbes de la figure V.4 représentent les performances globales des différentes cellules étudiées. Etant donné que celles-ci comportent toutes le même électrolyte et la même électrode à hydrogène, nous pouvons dans une première approche conclure que les différences de performances peuvent être attribuées essentiellement à la nature de l'électrode à oxygène.

Sur la gamme de températures étudiée, les densités de courant obtenues avec ces cellules pour une tension de 1,3 V permettent de donner le classement suivant :

$$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta} < \text{LSM} < \text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}, \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} < \text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$$

La composition du gaz introduit au niveau de l'électrode à hydrogène ne correspondant pas à des conditions standard optimales pour un fonctionnement SOFC, les courbes de polarisation associées ne présentent que de faibles densités de courant.

Les cellules comportant $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ont des ASR et des densités de courant équivalentes. Pour chacune des températures étudiées, la tension de cellule est quasiment linéaire en fonction de la densité de courant appliquée, que ce soit en fonctionnement SOFC ou EHT.

La cellule intégrant $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ présente une inflexion aux fortes densités de courant en mode EHT mais ses performances en mode SOFC restent très faibles sur toute la gamme de polarisation étudiée.

Pour les cellules comportant $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ou $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, on peut observer un léger phénomène d'hystérésis sous fortes polarisations EHT, un peu plus marqué à haute température, mais inexistant sous polarisation SOFC. Cette hystérésis se traduit par une augmentation des densités de courant après une polarisation EHT. A. Hauch *et al.* [73] avaient noté pour une électrode LSM le même phénomène, mais de sens opposé à celui observé ici (dégradation des performances après une forte polarisation EHT). Cette faible hystérésis peut avoir des causes

diverses : échauffement local de la cellule par effet Joule qui augmenterait la conductivité des matériaux de la cellule sous polarisation (mais qui n'a pu être mis en évidence par les thermocouples placés à proximité des cellules de mesures), ou amélioration des propriétés électrocatalytiques du matériau soumis à l'oxydation.

En mode EHT les courbes des cellules comportant $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ou $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ont une inflexion aux fortes polarisations qui traduit une amélioration des performances des cellules. Quelle que soit la température, aucun phénomène de limitation de la densité de courant n'a pu être observé, contrairement aux résultats de A. Hauch *et al.* [73], de A. Brisse *et al.* [127] (cf. Figure V.5) et de J. Schefold *et al.* [55], obtenus pour des taux de conversion et des taux de vapeur d'eau identiques, mais avec des cellules supportées par l'électrode à hydrogène.

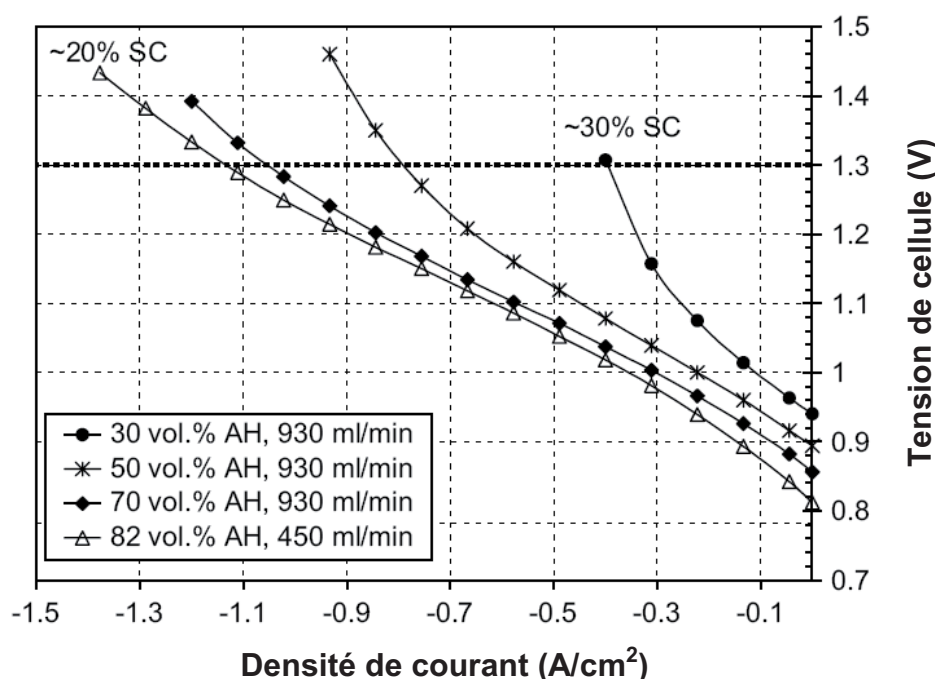


Figure V.5. Courbes de polarisation en mode EHT, à 800°C, pour différentes compositions de gaz introduit au niveau de l'électrode à hydrogène. Courbes obtenues avec une cellule cermet support de type Ni-8YSZ/8YSZ/LSM par A. Brisse *et al.* [127]. AH signifie "absolute humidity".

A partir de l'équilibre de dissociation de l'eau ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$), il est possible de déterminer la p_{O_2} dans la chambre H_2 . On obtient alors la relation (V.2) dans laquelle K est la constante d'équilibre de dissociation de l'eau à la température considérée et $D_{\text{H}_2\text{O}}$, D_{H_2} et D_{Ar} sont respectivement les débits volumiques d' H_2O , d' H_2 et d'Ar dans le mélange introduit au niveau de l'électrode à hydrogène.

$$p_{O_2}^{Chambre\ H_2} = \left(K \times \frac{D_{H_2O}}{D_{H_2}} \right)^2 \times \frac{D_{H_2} + D_{H_2O}}{D_{H_2} + D_{H_2O} + D_{Ar}} \quad (V.2)$$

La tension de cellule à $I = 0$ peut ensuite être calculée grâce à la relation de Nernst (V.3)

$$E_{Nernst} = \frac{R \times T}{z \times F} \times \ln \left(\frac{p_{O_2}^{Chambre\ O_2}}{p_{O_2}^{Chambre\ H_2}} \right) \quad (V.3)$$

dans laquelle $p_{O_2}^{Chambre\ O_2}$ et $p_{O_2}^{Chambre\ H_2}$ représentent respectivement les p_{O_2} à l'électrode à oxygène et à l'électrode à hydrogène. R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, F le nombre de Faraday et z le nombre d'électrons échangés par mole de O_2 (ici $z = 4$).

Les tensions en circuit ouvert reportées dans le tableau V.1 ont été mesurées sur les courbes tracées à la figure V.4. Ces valeurs sont en bon accord avec les tensions de Nernst théoriques correspondant aux mélanges gazeux utilisés, cependant légèrement plus faibles en raison de faibles fuites entre les compartiments anodique et cathodique (ou bien avec la 3^{ème} chambre).

Tableau V.1. Tensions mesurées en circuit ouvert à 750, 800 et 850°C.

Matériau d'électrode à oxygène	Tension en circuit ouvert : OCV (V)		
	750°C	800°C	850°C
<i>Nernst</i>	<i>0,94</i>	<i>0,92</i>	<i>0,90</i>
LSM	0,82	0,82	0,82
Nd ₂ NiO _{4+δ}	0,89	0,86	0,84
La ₂ NiO _{4+δ}	0,91	0,90	0,88
Nd ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	0,92	0,90	0,88
La ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	0,91	0,89	0,87

Les tableaux V.2 et V.3 reportent les densités de courant et les ASR mesurées sur les courbes de la figure V.4, pour une tension de 1,3 V (EHT) et de 0,7 V (SOFC).

Tableau V.2. Densités de courant mesurées à 750, 800 et 850°C.

Matériau d'électrode à oxygène	Densité de courant (A/cm ²)					
	EHT (à 1,3 V)			SOFC (à 0,7 V)		
	750°C	800°C	850°C	750°C	800°C	850°C
LSM	-0,09	-0,21	-0,53	0,02	0,05	0,11
Nd ₂ NiO _{4+δ}	-0,40	-0,64	-0,87	0,17	0,22	0,24
La ₂ NiO _{4+δ}	-0,18	-0,39	-0,58	0,11	0,18	0,22
Nd ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	-0,18	-0,39	-0,59	0,11	0,18	0,24
La ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	-0,05	-0,13	-0,29	0,01	0,02	0,06

En mode EHT, les densités de courant obtenues avec la cellule comportant Nd₂NiO_{4+δ} à 1,3 V, à respectivement 750, 800 et 850°C, correspondent à des taux de conversion de la vapeur d'eau en hydrogène de 14, 23 et 31 %, valeurs jusqu'à 4,4 fois supérieures à celles obtenues avec LSM à 750°C. L'utilisation de Nd₂NiO_{4+δ} à la place de LSM permet donc d'augmenter considérablement les densités de courant et ainsi la quantité d'hydrogène produit, pour une même tension de travail, notamment pour des températures d'utilisation inférieures à 800°C.

Tableau V.3. ASR totales mesurées à 750, 800 et 850°C.

Matériau d'électrode à oxygène	ASR totales (Ω.cm ²)					
	EHT (à 1,3 V)			SOFC (à 0,7 V)		
	750°C	800°C	850°C	750°C	800°C	850°C
LSM	4,24	1,87	0,83	6,14	2,40	0,99
Nd ₂ NiO _{4+δ}	0,89	0,55	0,39	1,09	0,74	0,60
La ₂ NiO _{4+δ}	2,15	0,94	0,68	1,88	1,08	0,84
Nd ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	2,20	0,98	0,62	1,89	1,08	0,79
La ₄ Ni ₃ O _{10+δ}	3,81	1,48	0,89	21,2	9,05	2,53

En mode EHT, les ASR mesurées pour la cellule comportant Nd₂NiO_{4+δ} sont jusqu'à 4,8 fois inférieures à celles mesurées pour la cellule comportant LSM, à 750°C, confirmant l'intérêt de ce matériau pour des températures de fonctionnement inférieures à 800°C.

Dans le but d'affiner l'analyse des caractéristiques i-E des mono-cellules, une étude spécifique par spectroscopie d'impédance a été réalisée afin de déterminer pour chacune de ces cellules la contribution en fonctionnement EHT de chacun de ses composants.

Dans la suite de ce travail, les cellules ne seront étudiées qu'à l'OCV et sous polarisation EHT, l'électrode à oxygène étant l'anode et l'électrode à hydrogène, la cathode.

IV.2 Mesures d'impédance complexe sur mono-cellules EHT

Comme expliqué au chapitre IV, la spectroscopie d'impédance complexe permet une analyse des diverses contributions à la résistance électrique d'une cellule, chacune d'elle étant associée à une fréquence spécifique.

IV.2.a Evolution de l'impédance des cellules en fonction de la température à l'OCV

Pour chacune des cellules étudiées, des diagrammes d'impédance ont été enregistrés entre l'électrode à oxygène et l'électrode à hydrogène, à l'OCV, et à chaque température d'étude. La figure V.6 reporte des diagrammes d'impédance typiques enregistrés avec une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ}.

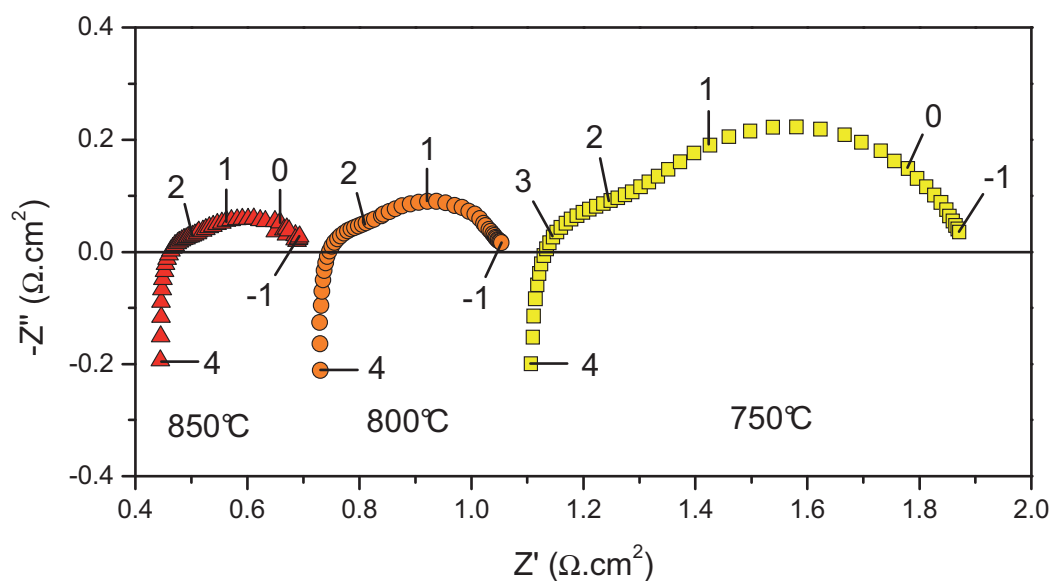


Figure V.6. Diagrammes d'impédances mesurés à l'OCV sur une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ}, pour différentes températures. Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Suite à une étude systématique des mono-cellules, les conclusions suivantes ont pu être faites :

- La diminution de la résistance série lorsque la température augmente est en accord avec une augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte qui contribue majoritairement à la chute ohmique.
- Les diagrammes des différentes cellules présentent la même distribution en fréquences et la même allure pour chacune des trois températures, ce qui indique que dans l'intervalle de température étudié, il n'y a pas d'évolution des phénomènes limitant les réactions aux électrodes.

Tous les diagrammes enregistrés sur les cellules comportant comme matériau d'électrode à oxygène un oxyde de structure Ruddlesden-Popper ont été déconvolués dans un premier temps à l'aide du circuit électrique équivalent représenté à la figure V.7, constitué d'une contribution inductive (L), d'une résistance série (R_s) à haute fréquence (HF) et de deux contributions à la résistance de polarisation, respectivement nommées MF (moyenne fréquence) et BF (basse fréquence). Ces deux dernières résistances sont associées à deux CPE en parallèle, respectivement nommés CPE (MF) et CPE (BF).

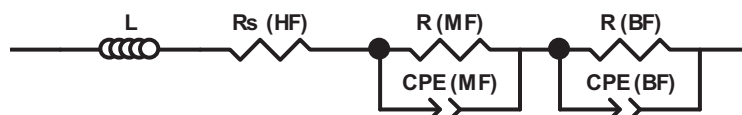


Figure V.7. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédances mesurés en cellule complète.

Seule la cellule comportant $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ révèle une résistance de polarisation constituée d'un nombre difficile à évaluer de contributions (*cf.* Figure V.8).

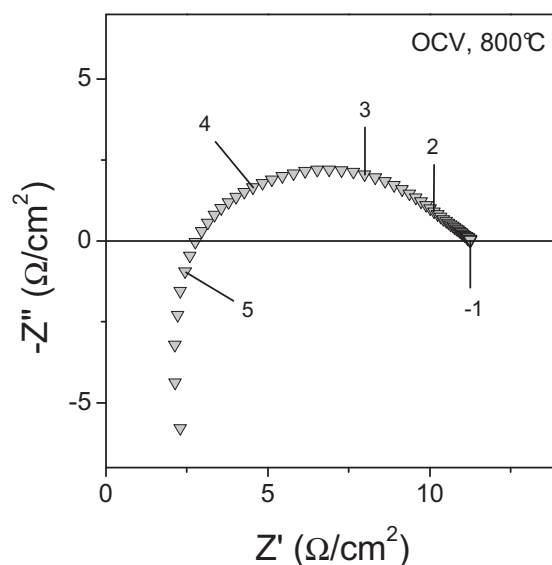


Figure V.8. Diagrammes d'impédances mesurés à l'OCV sur une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/La₄Ni₃O_{10+δ}, à 800°C. Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

La somme des trois contributions (R_s , R_{MF} , R_{BF}) permet de déterminer la résistance totale de la cellule pour chaque température (*cf.* Figure V.9). Les valeurs ainsi calculées concordent avec celles déterminées à partir de la pente des courbes de polarisation à l'OCV.

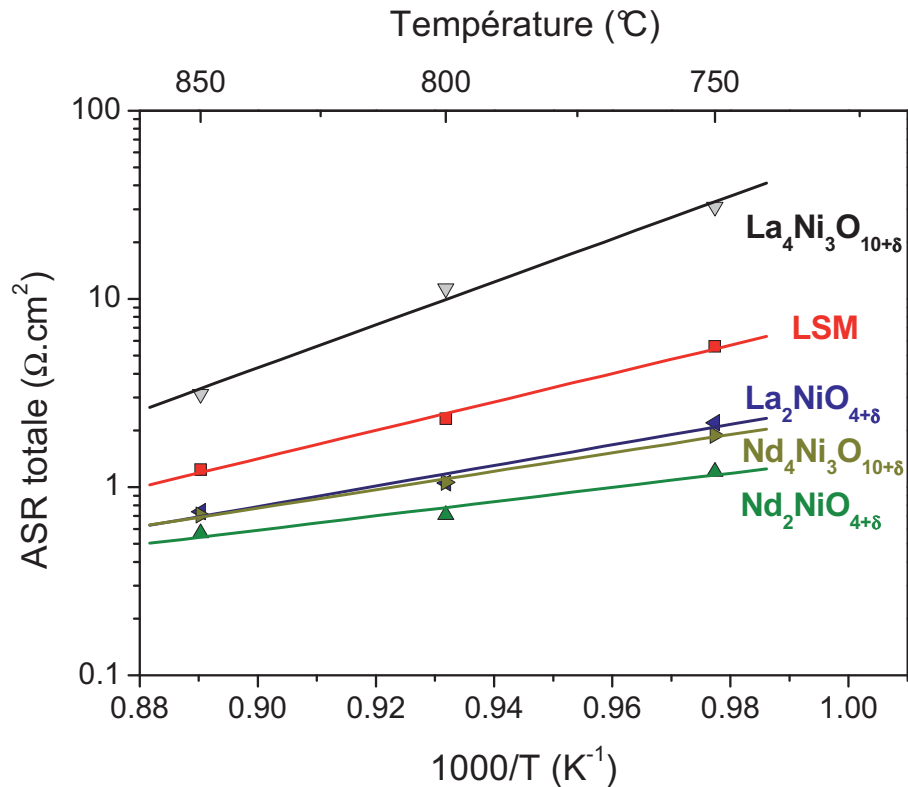


Figure V.9. ASR totale des différentes cellules mesurées par spectroscopie d'impédance à l'OCV.

Les fréquences de relaxation des deux contributions à la résistance de polarisation sont reportées à la figure V.10 pour les cellules comportant comme matériaux d'électrode à oxygène $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ou $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$.

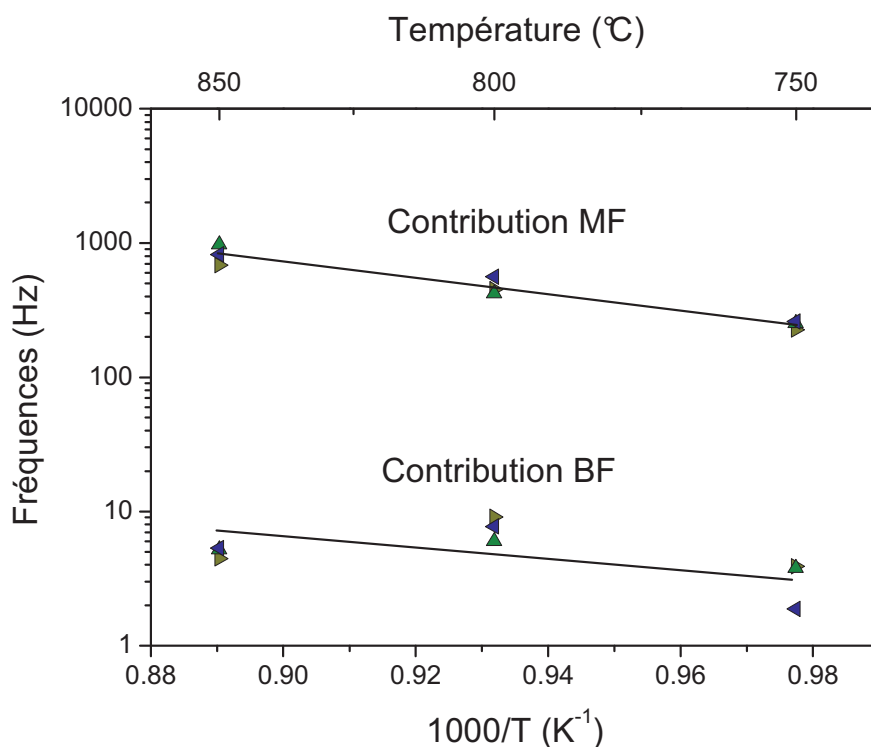


Figure V.10. Fréquences de relaxation des contributions hautes et basses fréquences de la résistance de polarisation des cellules à l'OCV comportant $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (▲), $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (◄) et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ (◄).

Pour toutes les cellules étudiées comportant comme matériau d'électrode à oxygène un oxyde de type Ruddlesden-Popper ($n = 1$ ou 3), à l'exception de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, les deux contributions présentent les mêmes fréquences de relaxation qui évoluent peu sur la gamme de températures étudiée. La contribution MF a une fréquence de relaxation comprise entre 10^2 et 10^3 Hz alors que celle de la contribution BF est comprise entre 1 et 10 Hz.

Une étude récente dans le domaine d'application SOFC de C. Lalanne *et al.* sur une cellule supportée par le cermet, utilisant comme matériau d'électrode à oxygène $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, mentionne également deux contributions à la résistance de polarisation globale de la cellule dont les fréquences de relaxation sont très proches de celles mesurées ici : 10^1 et $\sim 10^3$ Hz pour les contributions BF et MF entre 700 et 800 $^{\circ}\text{C}$ [128].

Par ailleurs, plusieurs études concernant des mesures d'impédance réalisées sur des matériaux de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (et en particulier $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) en cellules symétriques ont montré que ces

matériaux ont à l'OCV deux contributions dont les fréquences caractéristiques concordent avec celles mesurées dans cette étude [122, 129, 107, 105]. Ces différentes études aboutissent toutes à l'identification suivante : la contribution MF correspond aux phénomènes de transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte alors que la contribution BF est associée aux réactions d'électrodes.

Une étude réalisée par A. Hauch *et al.* sur mono-cellule a permis par ailleurs de déterminer que la résistance de polarisation du cermet Ni-YSZ en conditions EHT ($p_{H_2O}/p_{H_2} = 1$) était constituée de trois contributions [76] : une première contribution (10^3 - 10^4 Hz) attribuée au transfert de charge entre le cermet et YSZ [130], et deux autres contributions à 10-100 Hz et 1-10 Hz correspondant aux phénomènes complexes d'électrodes.

Les fréquences de relaxation mesurées sur nos cellules complètes permettent raisonnablement d'assigner la contribution MF aux transferts de charges des deux électrodes avec l'électrolyte et la contribution BF aux réactions de l'électrode à oxygène et du cermet.

L'énergie d'activation calculée à partir des données de la figure V.10 pour la contribution MF est de 1,19 eV, valeur très proche de celle rapportée par C. Lalanne *et al.* (1,17 eV) [128]. Ceci laisse penser que pour ces deux études, à l'OCV, les étapes limitantes aux électrodes sont de nature assez proche.

La figure V.11 montre l'évolution thermique des résistances R_s , R_{BF} et R_{MF} pour une cellule comportant $La_2NiO_{4+\delta}$ comme électrode à oxygène. Sur la gamme de température étudiée, les cellules comportant $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$ ou $Nd_4Ni_3O_{10+\delta}$ conduisent à une répartition de la résistance de ces trois contributions très similaire. L'impédance la plus importante est la résistance série. La résistance de la contribution BF est dans chacun des cas supérieure à la résistance de la contribution MF. Comme attendu, les trois contributions diminuent lorsque la température augmente.

La figure V.12 représente les résistances séries pour chacune des cellules aux trois températures d'étude. Sur cette figure est également reportée la résistance d'un électrolyte de 3YSZ calculée pour une épaisseur de 90 μm et une surface de 3,14 cm^2 , à partir de la conductivité de ce matériau issue de la littérature [118].

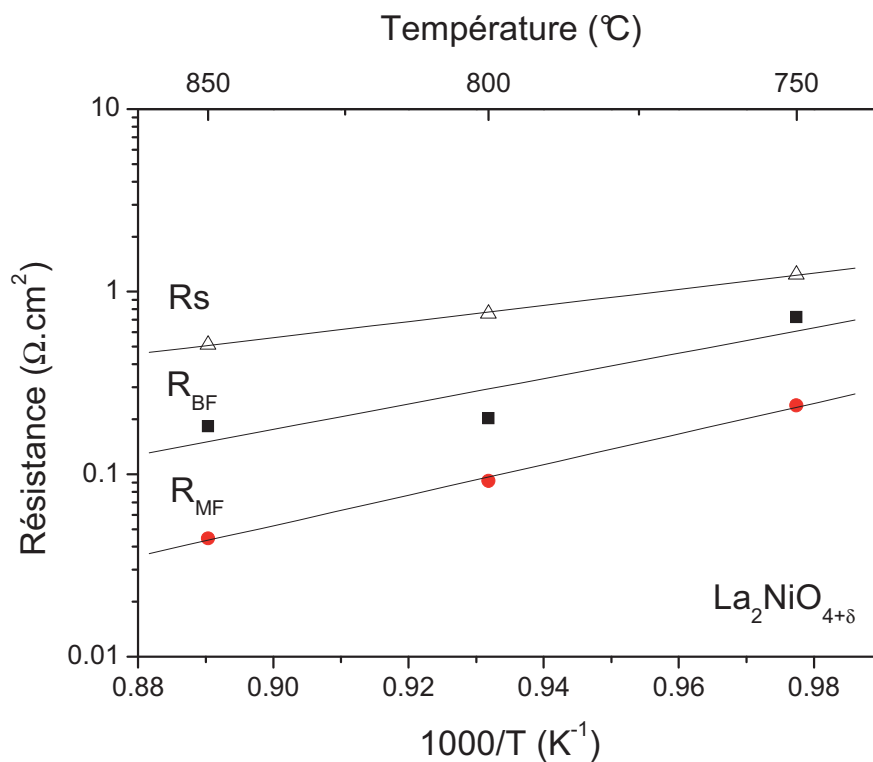


Figure V.11. Evolution en fonction de la température de R_s , R_{BF} et R_{MF} mesurées à l'OCV pour une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/La₂NiO_{4+δ}.

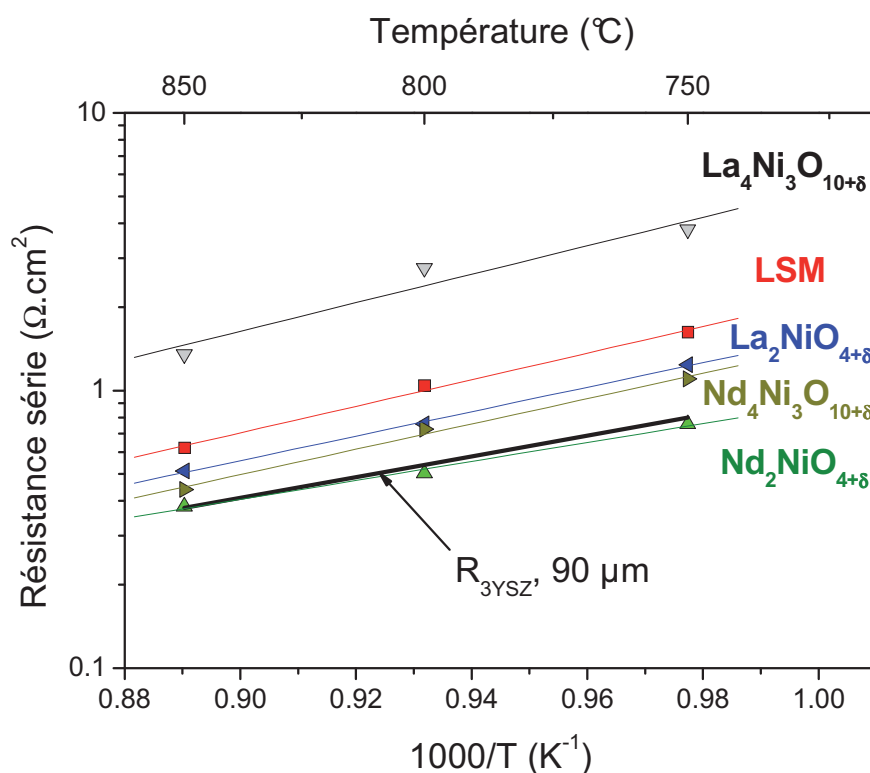


Figure V.12. Résistances séries mesurées pour les différentes cellules par spectroscopie d'impédance à l'OCV.
Résistance d'un électrolyte de 3YSZ calculée à partir de sa conductivité [118].

Ces cinq cellules sont constituées du même électrolyte et ont été étudiées en utilisant le même type de collectage de courant. Or, comme cela est visible à la figure V.12, les résistances séries mesurées varient de façon importante d'un échantillon à l'autre. La résistance due à l'électrolyte pouvant être considérée comme identique pour les divers échantillons et la résistance série des électrodes pouvant être considérée comme négligeable au regard de celle de l'électrolyte, cette différence ne peut être due qu'à la qualité du collectage du courant. Celui-ci influe donc de façon très importante sur les mesures en cellules complètes (cf. Figure V.4 et Tableaux V.2 et V.3).

Comme pour les résultats reportés auparavant, les cellules comportant $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ou $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ présentent des résultats analogues. En effet, pour ces trois types de cellules et pour chacune des températures étudiées, la résistance série constitue environ 60 à 70 % de la résistance totale.

Les résistances de polarisation (électrode à oxygène + électrode à hydrogène) de ces cellules représentent donc entre 30 et 40% de la résistance totale, alors que pour la cellule commerciale de référence, elle en représente 71 % à 750°C et 50 % à 850°C.

La cellule comportant $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ a un comportement différent des autres cellules : la contribution de R_s pour cette cellule représente 12 % de la résistance totale à 750°C et 43 % à 850°C.

De ce fait, pour pouvoir comparer les performances intrinsèques des électrodes, il est nécessaire de déterminer pour chacune des cellules avec une bonne précision, cette résistance série.

Comme décrit précédemment, la résistance de polarisation des cellules comportant $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ou $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ est constituée de deux contributions pouvant être identifiées par leur fréquence de relaxation. La figure V.13 montre l'évolution de la résistance des contributions MF et BF pour les cellules correspondantes.

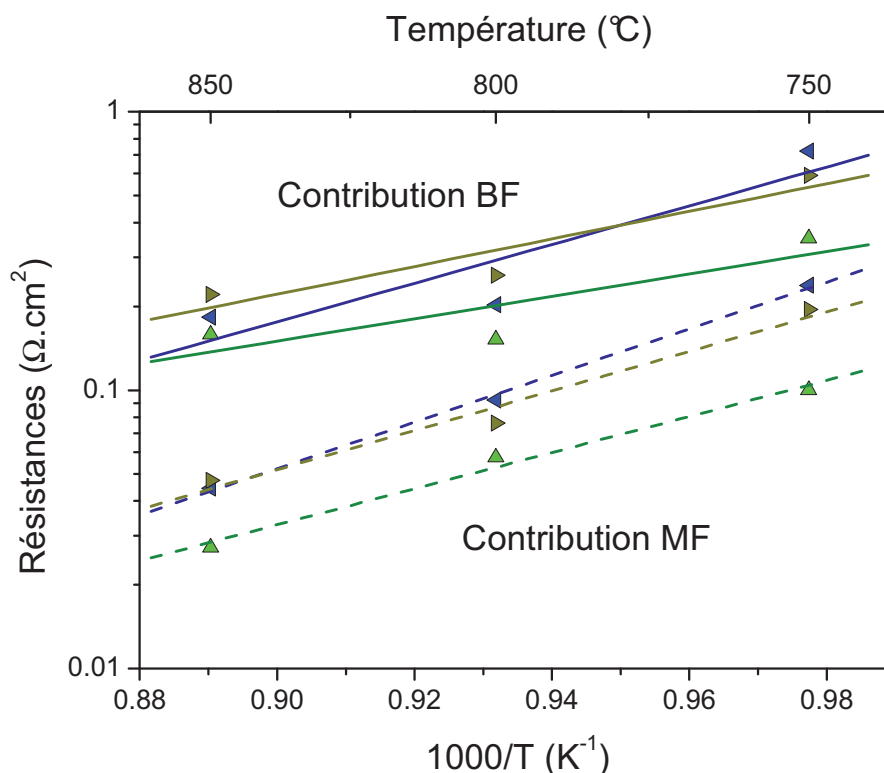


Figure V.13. Résistances de la contribution MF (pointillés) et de la contribution BF (traits pleins) des cellules comportant $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (\blacktriangle), $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (\blacktriangleleft) et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ (\blacktriangleright), mesurées par spectroscopie d'impédance à l'OCV.

La contribution MF présente pour ces trois types de cellules une résistance plus faible que la contribution BF, quelle que soit la température. Ceci indique que pour ces trois cellules, dans cette gamme de températures et ces conditions de gaz, la contribution provenant des réactions aux électrodes est plus limitante que celle de transfert de charges.

IV.2.b Evolution de l'impédance des cellules en fonction de la densité de courant

Dans la suite de ce travail, une étude complète a été réalisée sur les composés $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ et $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Afin de pouvoir identifier les phénomènes donnant lieu à la résistance de polarisation, des diagrammes d'impédance ont été enregistrés en "2 électrodes" en fonction de la densité de courant traversant les cellules.

Pour une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, les résultats obtenus à 800°C sont donnés à la figure V.14.

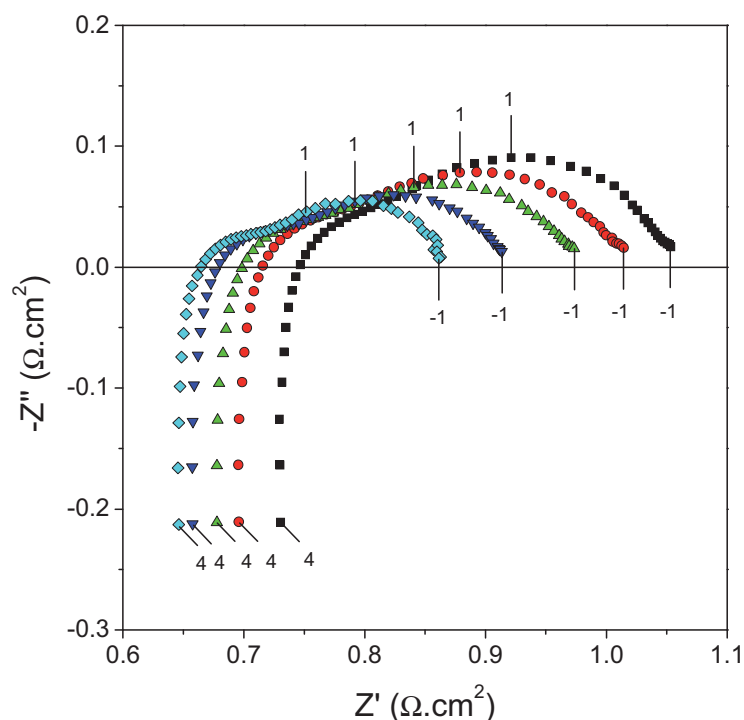


Figure V.14. Diagrammes d'impédance d'une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ} à 800°C, à l'OCV (■) et sous une polarisation de -0,16 A/cm² (●), -0,32 A/cm² (▲), -0,48 A/cm² (▼) et -0,64 A/cm² (◆). Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Ces diagrammes sont caractérisés par une résistance totale qui diminue lorsque la polarisation augmente, ce qui avait déjà pu être observé (de manière moins prononcée) par l'inflexion de la courbe de polarisation présentée à la figure V.4.b. Tous ont la même allure et la même distribution en fréquences à l'OCV et sous polarisation, signe que les phénomènes contribuant à la résistance de polarisation aux électrodes restent de même nature. De plus, ces diagrammes mettent en évidence une diminution à la fois de la résistance série et de la résistance de polarisation lorsque la valeur absolue de la densité de courant anodique augmente.

La figure V.15 présente l'évolution de la résistance série et de la résistance de polarisation, en fonction du courant, mesurées par spectroscopie d'impédance, pour une cellule d'architecture Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ} à 800°C.

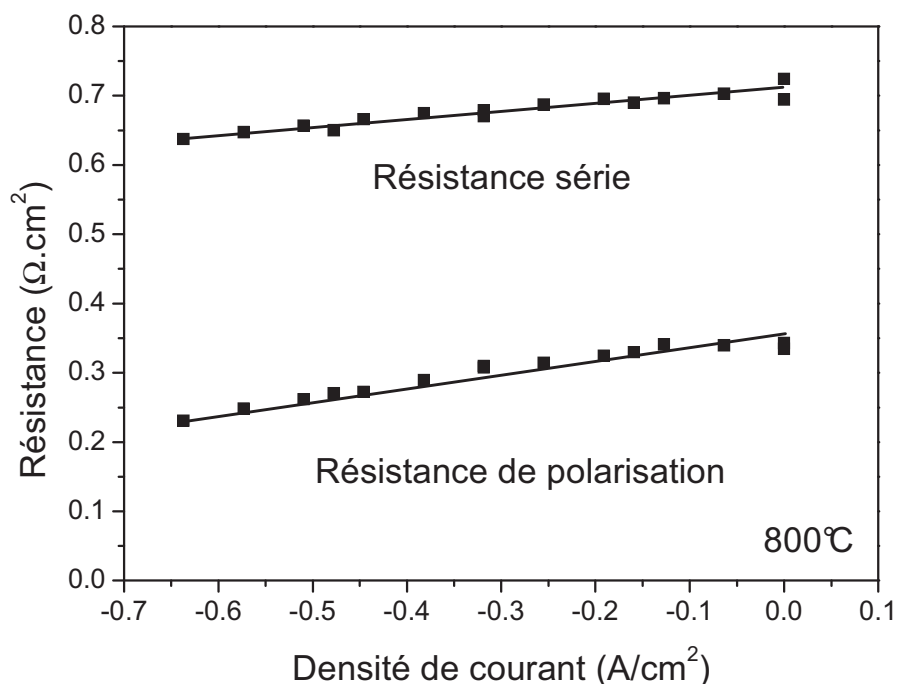


Figure V.15. Evolution de la résistance série et de la résistance de polarisation d'une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/ $Nd_4Ni_3O_{10+\delta}$ à 800°C sous polarisation.

La résistance de l'électrolyte étant considérée comme constante sous polarisation, la légère diminution de la résistance série de la cellule sous polarisation EHT peut être due à une évolution des résistances de contact. L'hypothèse est ici faite que les électrodes de travail, contribuent de façon négligeable à la résistance série mesurée. Cette légère diminution de la résistance série sous courant pourrait également être expliquée par un échauffement local de la cellule par effet Joule. Cette évolution de la résistance série sous courant a été constatée pour toutes les cellules étudiées.

De même, quelle que soit l'électrode à air, une diminution de la résistance de polarisation sous courant est observée. En déconvoluant chacun des diagrammes d'impédance avec le circuit équivalent représenté à la figure V.7, il est possible de déterminer l'évolution de chacune des deux contributions à la résistance de polarisation en fonction de la densité de courant. Bien que les fréquences caractéristiques de ces deux contributions présentent une légère évolution sous polarisation (*cf.* Figure V.16), leur identification est néanmoins aisée.

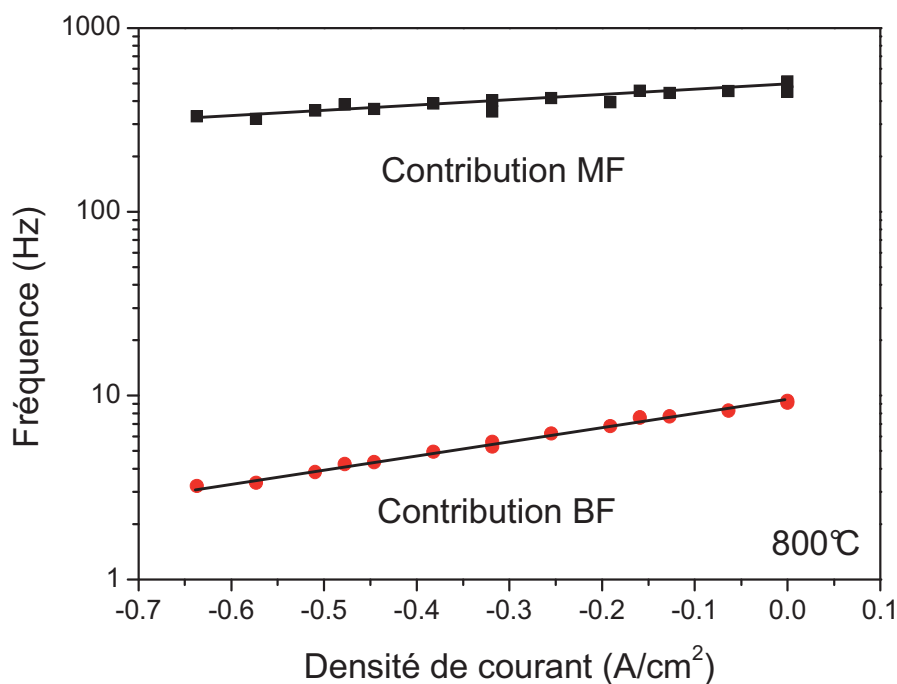


Figure V.16. Evolution de la fréquence de relaxation des deux contributions à la résistance de polarisation d'une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/ $Nd_4Ni_3O_{10+\delta}$ à 800°C sous polarisation.

A la figure V.17 sont reportées les valeurs de la résistance des contributions MF et BF en fonction de la polarisation.

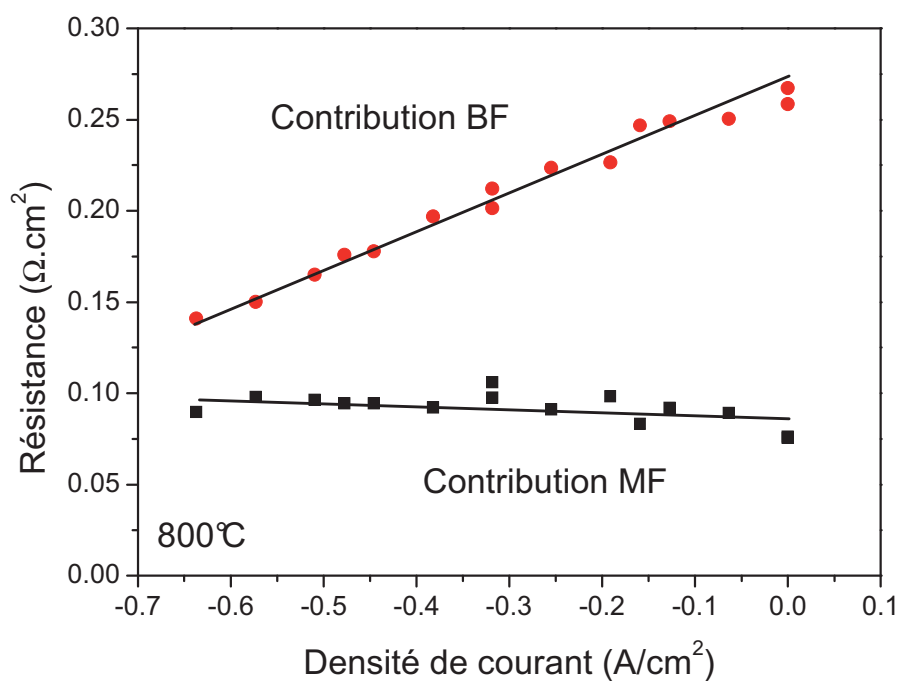


Figure V.17. Evolution de la résistance des deux contributions à la résistance de polarisation d'une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/ $Nd_4Ni_3O_{10+\delta}$ à 800°C sous polarisation.

A ce stade de l'étude, il apparaît que:

- la contribution MF est quasi constante en fonction de la densité de courant. Ceci est en accord avec des travaux antérieurs de R. Barfod *et al.* [130] qui avait observé la même non-dépendance à la densité de courant. On peut donc conclure que la contribution MF est associée au transfert de charges entre les électrodes et l'électrolyte dont les conductivités ioniques sont proches. Dans un domaine raisonnable de densités de courant, il est naturel que le transfert ait lieu indépendamment de ce paramètre.
- la contribution BF évolue fortement avec la densité de courant. Ce phénomène n'a jamais été rapporté antérieurement en mode EHT. En revanche une observation analogue a souvent été faite dans le domaine SOFC. Ceci corrobore que la contribution BF serait reliée aux phénomènes d'électrodes qui sont facilités par l'application d'un champ électrique.

Toutes les cellules étudiées ont une impédance BF relativement importante ; même si la résistance associée à cette contribution diminue sous polarisation, elle reste prépondérante sur toute la gamme étudiée.

Les diagrammes d'impédance mesurés en "2 électrodes" sont la résultante des contributions de l'électrode à oxygène et de celles de l'électrode à hydrogène. Afin de déterminer leurs contributions respectives, des mesures sous différentes atmosphères ont été entreprises.

IV.2.c Evolution de l'impédance des cellules en fonction des atmosphères aux électrodes

Evolution en fonction de la pression partielle d'oxygène à l'électrode à oxygène

Une première étude a consisté à examiner le fonctionnement EHT d'une cellule soumise à des pressions d'oxygène différentes. La figure V.18 représente les courbes de polarisations obtenues avec une cellule d'architecture Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ} fonctionnant sous un flux d'air ($p_{O_2} = 0,21$ atm) ou d'azote (10^{-4} atm) dans la chambre de l'électrode à oxygène. Ces courbes ont été obtenues par voltamétrie à balayage, avec une vitesse de 1 mV/s.

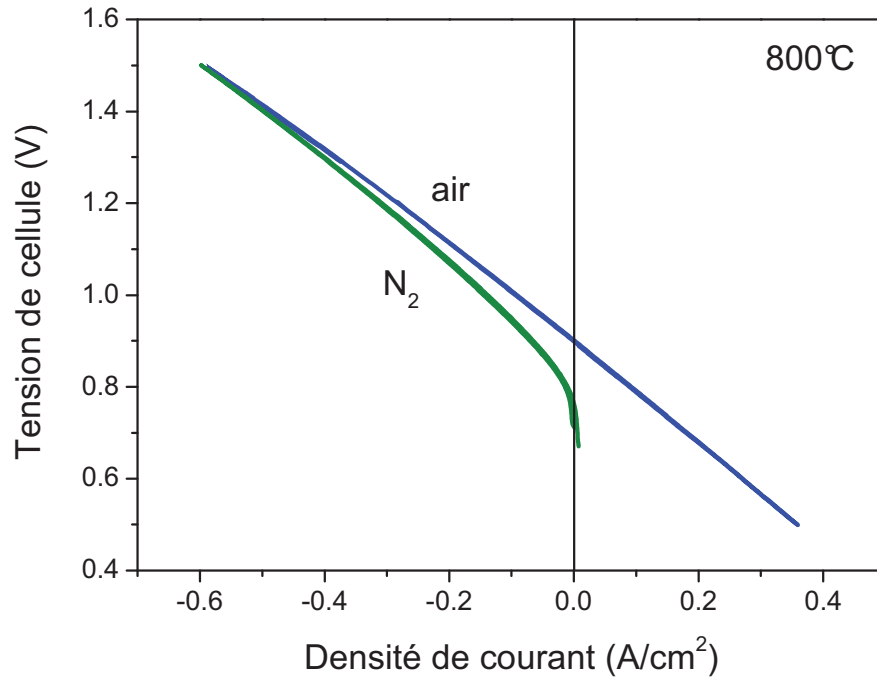


Figure V.18. Courbes de polarisation obtenues avec une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ} à 800°C, sous deux différentes atmosphères anodiques.

Sous forte polarisation, les tensions de cellule et d'ASR obtenues sous air et sous azote ont des valeurs quasiment identiques. A l'OCV, la tension de cellule obtenue sous azote est plus faible que celle mesurée sous air, en accord avec la loi de Nernst. Les valeurs mesurées ici sont de 0,90 V sous air et de 0,74 V sous azote, très proches des valeurs théoriques : 0,92 V et 0,75 V, respectivement (en considérant une p_{O_2} de 10^{-4} atm pour l'azote).

La pente de ces courbes traduit le fait que sous faible polarisation, lorsque la chambre anodique est balayée par un flux d'azote, l'activité électrocatalytique du matériau d'électrode à oxygène est faible. Lors du fonctionnement en mode EHT (c'est-à-dire lors de la production d'oxygène à cette électrode), les phénomènes de polarisation deviennent beaucoup plus faibles, du même ordre de grandeur que ceux mesurés sous air. A l'électrode à oxygène, un fonctionnement sous un flux gazeux présentant une pression partielle d'oxygène élevée est donc plus favorable et ce d'autant plus que la polarisation est faible.

Afin de mieux comprendre l'évolution de cette résistance de polarisation, et notamment de déterminer si celle-ci est due à une variation de R_s et/ou de R_p , des mesures d'impédance ont été réalisées à l'OCV, sous polarisation et sous différentes atmosphères pour une cellule d'architecture Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ}. Les résultats sont consignés à la figure V.19.

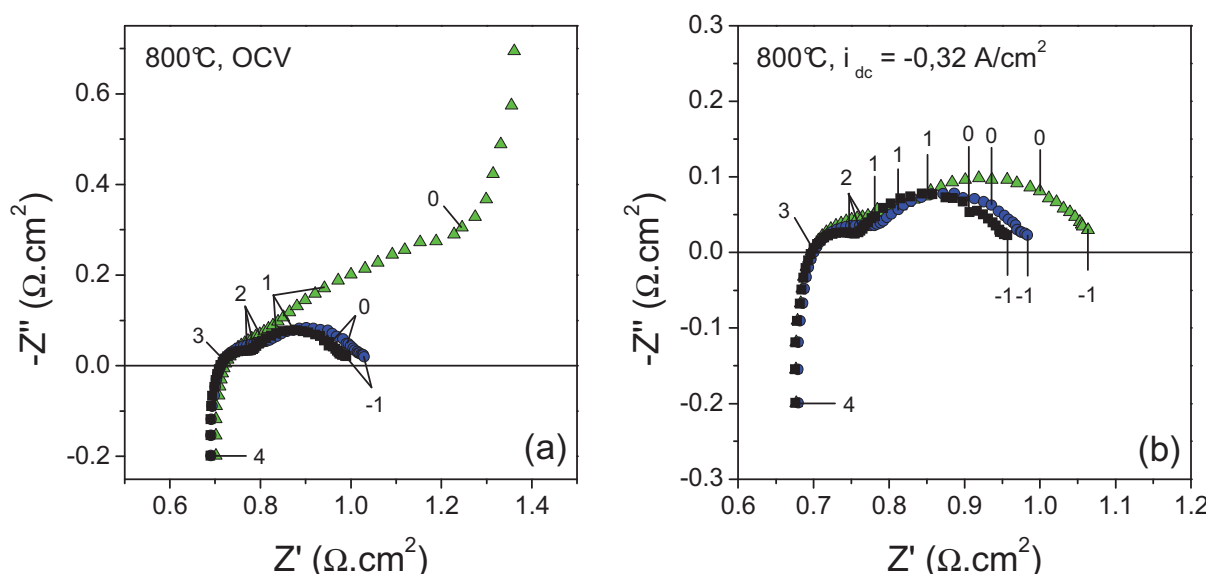


Figure V.19. Diagrammes d'impédance mesurés pour une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ} à 800°C, à l'OCV (a) et sous polarisation de -0,32 A/cm² (b), avec comme gaz anodique O₂ (■), de l'air (●) et N₂ (▲). Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

A l'OCV, ces diagrammes montrent une forte dépendance à la p_{O_2} ; le diagramme obtenu sous azote se caractérise par une 3^{ème} contribution à très basses fréquences dont l'intersection avec l'axe Z' est en dehors de la gamme de fréquences étudiée; ceci rend la détermination de la résistance totale de la cellule impossible par cette méthode.

Pour une polarisation de -0,32 A/cm², leur évolution en fonction de la nature du gaz introduit dans la chambre anodique est beaucoup moins sensible. Les diagrammes révèlent néanmoins une augmentation de la résistance de polarisation, particulièrement de la contribution BF lorsque p_{O_2} diminue.

Que ce soit à l'OCV ou sous polarisation, la valeur de R_s reste constante quelle que soit la p_{O_2} . L'évolution des pentes des courbes de la figure V.18 est donc fortement corrélée avec la résistance de polarisation de l'électrode à oxygène.

Evolution en fonction de la pression partielle d'oxygène à l'électrode à hydrogène

Dans un second temps, des diagrammes d'impédance ont été enregistrés en "2 électrodes" pour une même atmosphère anodique (air), mais en faisant varier la composition du gaz introduit à l'électrode à hydrogène (cf. Figure V.20). Les trois compositions gazeuses utilisées (choisies dans le but d'observer l'évolution en fonction des quantités d'eau et d'hydrogène

introduites) sont reportées dans le tableau V.4. Un débit minimal de 1 L/h d'hydrogène a été conservé pour chaque mélange afin d'éviter toute oxydation du cermet.

Tableau V.4. Composition gazeuse du mélange introduit dans la chambre cathodique, OCV mesurés, p_{O_2} et p_{H_2O} cathodiques calculés.

Mélange	Débit (L/h)			OCV (V)	p_{O_2} (atm)*	p_{H_2O} (atm)**
	H ₂	H ₂ O	Ar			
A	2	3,7	1,5	0.900	$2.58.10^{-18}$	0,51
B	2	5	1,5	0.890	$3.98.10^{-18}$	0,59
C	1	3,7	1,5	0.875	$7.62.10^{-18}$	0,60

* : calculée par la loi de Nernst à partir de l'OCV mesuré pour chaque mélange.

** : calculée à partir des débits imposés à l'électrode à hydrogène.

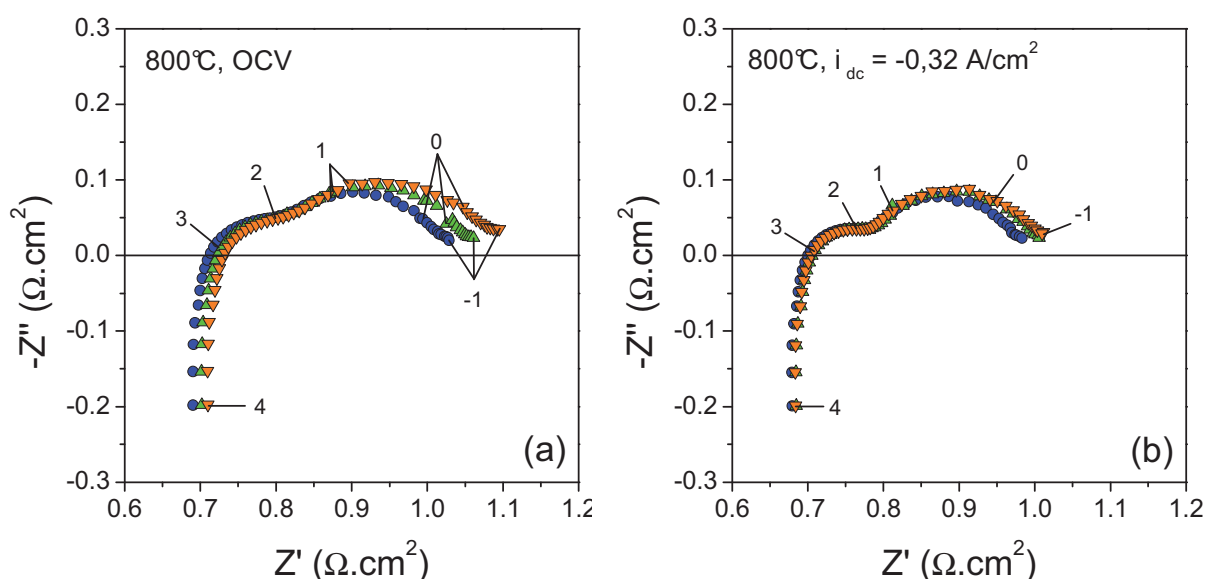


Figure V.20. Diagrammes d'impédance mesurés pour une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ} à 800°C, à l'OCV (a) et sous polarisation de -0,32 A/cm² (b), avec le mélange A (●), B (▲) et C (▼) (cf. Tableau V.4). Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Bien que le domaine de p_{O_2} et p_{H_2O} exploré soit restreint, une évolution des diagrammes peut cependant être observée, laissant penser que les propriétés de l'électrode à hydrogène sont sensibles à une faible variation de l'atmosphère. En effet, à l'OCV la résistance série ainsi que la résistance de polarisation augmentent lorsque les p_{O_2} et p_{H_2O} augmentent. Sous polarisation, cette influence diminue, probablement en raison de la production d'hydrogène qui pour une

même densité de courant tend à engendrer une même p_{O_2} cathodique, quel que soit le mélange gazeux introduit, tant que celui-ci est constitué d'une quantité suffisante d'eau.

Cette étude sous des atmosphères anodiques et cathodiques différentes permet de tirer les conclusions suivantes :

- dans les domaines de p_{O_2} explorés, l'évolution des gaz introduits à l'électrode à oxygène et à l'électrode à hydrogène influence essentiellement les performances de la cellule à l'OCV.
- sous fortes densités de courant en EHT, quelle que soit l'atmosphère balayant les électrodes, des caractéristiques semblables sont obtenues en raison de la production d'hydrogène et d'oxygène qui *in fine* imposent les p_{O_2} aux électrodes.

De plus, cette étude sous différents gaz anodique et cathodique a permis de déterminer que ni l'électrode à oxygène, ni l'électrode à hydrogène, étaient limitantes.

Néanmoins, elle ne permet pas de déterminer quelle est la participation de chacune des deux électrodes à la résistance de polarisation de la cellule. Ceci fait l'objet de l'étude suivante.

V. Mesures électrochimiques en configuration "3 électrodes"

Afin de mieux interpréter la contribution de chacune des deux électrodes de travail aux performances de la cellule complète, des mesures en "3 électrodes" ont été réalisées.

V.1 Courbes de polarisation des électrodes

Des courbes de polarisation des électrodes ont été enregistrées en "3 électrodes" pour chacune des cellules, aux trois températures d'étude. Les mesures ont été réalisées en utilisant l'électrode de référence en or (*cf.* Figure V.3).

Ces mesures ont été effectuées d'une part entre l'électrode à oxygène et la référence (mesure anodique) et entre l'électrode à hydrogène et la référence (mesure cathodique), en mode galvanostatique pour permettre une comparaison directe des mesures anodiques et cathodiques pour une même densité de courant.

V.1.a Influence de l'atmosphère de la 3^{ème} chambre

Dans un premier temps, l'influence de la nature du gaz balayant la 3^{ème} chambre a été étudiée. Les courbes de polarisation anodiques obtenues avec une cellule Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ}

à 750°C en balayant la chambre de référence avec de l'air ou de l'argon sont représentées à la figure V.21.

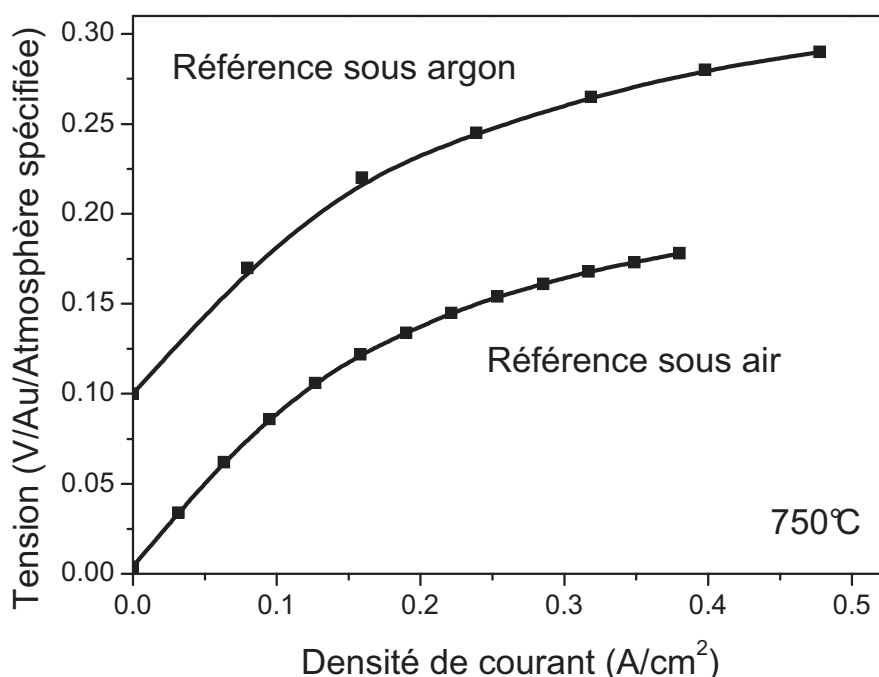


Figure V.21. Courbes de polarisation mesurées en "3 électrodes" pour l'électrode à oxygène d'une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ} à 750°C, l'électrode de référence étant soit sous air soit sous argon.

L'allure des courbes obtenues est la même dans les deux cas. Les résistances mesurées (obtenues par calcul de la dérivée de la courbe en tout point) sont également identiques. La seule différence notable est le potentiel de l'électrode de référence qui varie en fonction de la p_{O_2} dans la 3^{ème} chambre.

L'utilisation d'air a néanmoins été préférée en raison de la meilleure qualité des mesures d'impédance (moins bruitées). Ceci est certainement dû aux faibles fuites de gaz entre les différents compartiments du banc de mesure.

V.1.b Courbes de polarisation : résultats expérimentaux

Les courbes de polarisation obtenues à 800°C pour une cellule d'architecture Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ} sont données à la figure V.22. Par convention de signes, les mesures anodiques correspondent à des densités de courant positives et les mesures cathodiques à des densités de courant négatives.

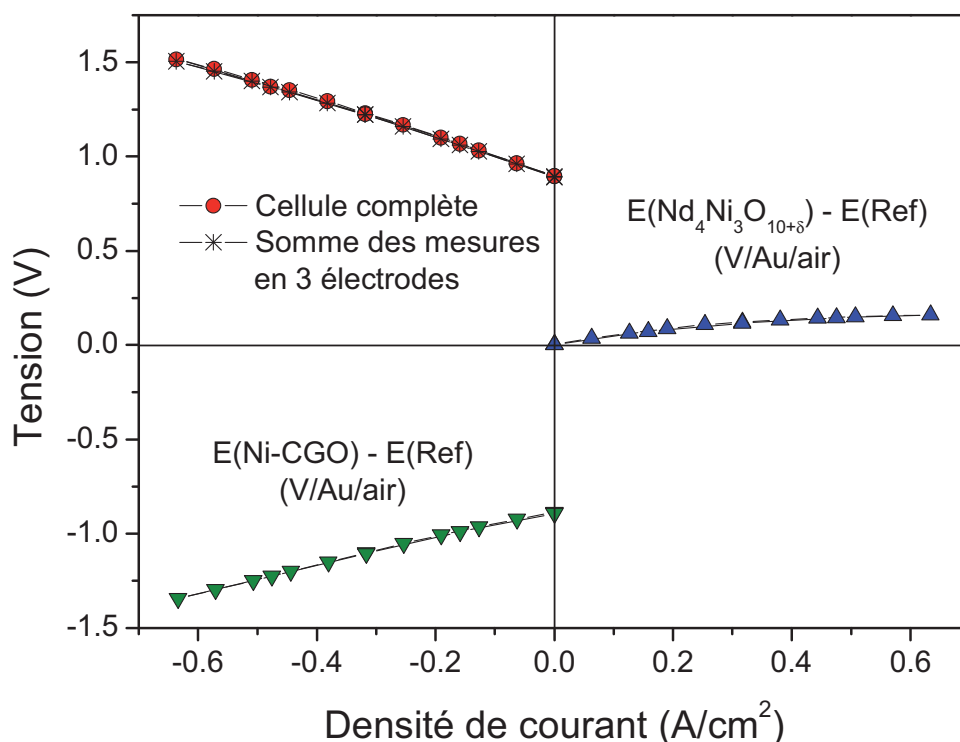


Figure V.22. Courbes de polarisation mesurées en "2 et 3 électrodes" pour une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ à 800°C, la chambre de référence étant sous air. Les étoiles représentent la somme des mesures en "3 électrodes".

Comme attendu, la somme des potentiels de chaque électrode individuellement mesurés en "3 électrodes" correspond parfaitement à la mesure réalisée sur la cellule complète en "2 électrodes". Cette correspondance a été constatée pour chacune des mesures de cette étude et confirme la grande stabilité de la tension de référence.

Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques obtenues avec une cellule d'architecture Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ aux trois températures d'étude sont données aux figures V.23.a et V.23.b respectivement.

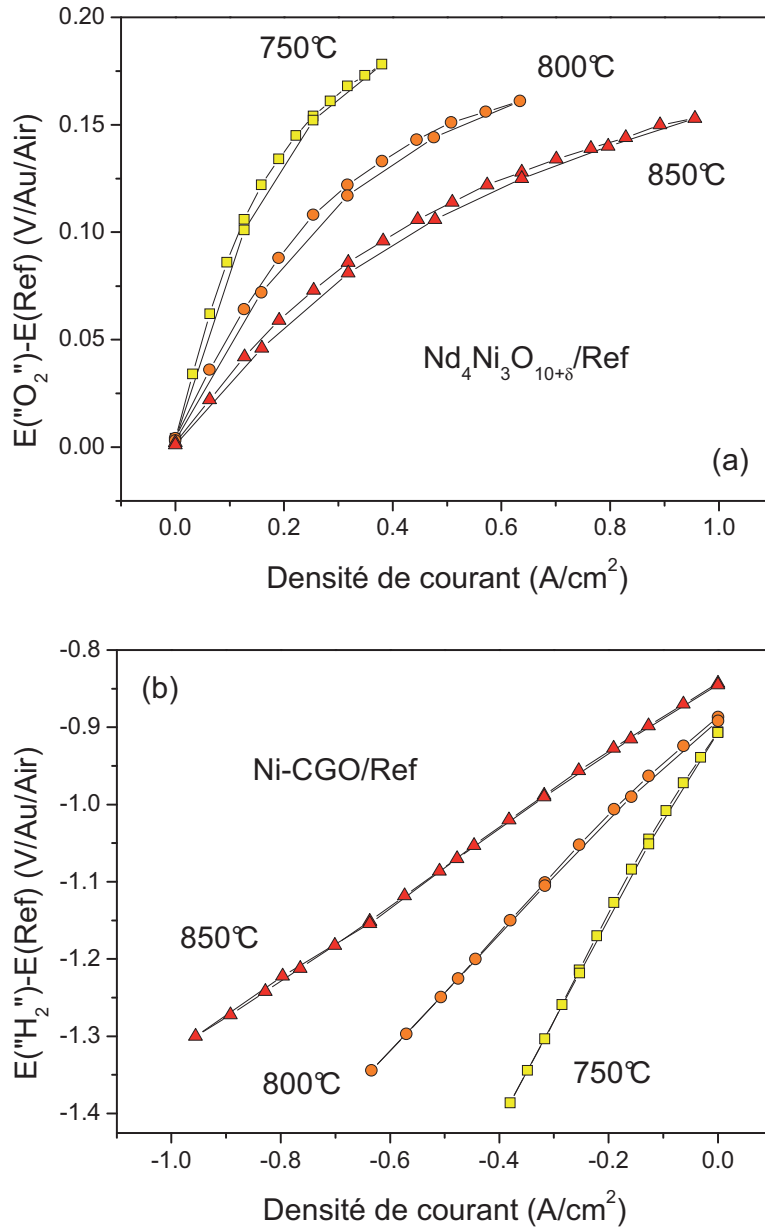


Figure V.23. Courbes de polarisation anodiques (a) et cathodiques (b) mesurées en "3 électrodes" pour une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/Nd₄Ni₃O_{10+δ} à 750, 800 et 850°C, la chambre de référence étant sous air.

Pour chacune des trois températures étudiées, pour une densité de courant donnée, la relation suivante est vérifiée :

$$E_{\text{O}_2/\text{Ref}}(i) - E_{\text{O}_2/\text{Ref}}(i=0) < E_{\text{H}_2/\text{Ref}}(i=0) - E_{\text{H}_2/\text{Ref}}(i) \quad (\text{V.4})$$

Par exemple, à 850°C et pour la polarisation maximale (soit environ 1 A/cm²), la différence de tension mesurée pour l'électrode à hydrogène (cathode) est de l'ordre de 450 mV alors qu'elle n'est que de 150 mV pour l'électrode à oxygène. Ceci indique que la contribution cathodique aux chutes de tension de la cellule, mesurée dans cette configuration, est plus

importante que la contribution anodique. Il est également visible sur ces courbes que la résistance anodique (dérivée de cette courbe pour une densité de courant i) est plus faible que la résistance cathodique. Ces deux observations ont été faites pour l'ensemble des cellules étudiées.

Sur l'exemple de la figure V.23, la contribution anodique semble activée par la polarisation alors que la contribution cathodique est linéaire en fonction de la densité de courant imposée. Ce comportement de type ohmique de la contribution cathodique a été observé pour toutes les cellules étudiées.

Comme pour les mesures réalisées en "2 électrodes" sur la cellule complète, les tensions mesurées en "3 électrodes" peuvent être décomposées en plusieurs termes comme indiqué dans les relations (V.5) et (V.6). Dans celles-ci, les exposants "a" et "c" signifient respectivement "anodique" et "cathodique" et les indices " O_2 " et " H_2 " désignent l'électrode à oxygène et l'électrode à hydrogène.

$$E_{O_2} - E_{Ref} = E_{Nernst}^a + R_s^a \times I + \eta_{O_2} \quad (V.5)$$

avec $I > 0$ et $\eta_{O_2} > 0$

$$E_{H_2} - E_{Ref} = E_{Nernst}^c + R_s^c \times I + \eta_{H_2} \quad (V.6)$$

avec $I < 0$ et $\eta_{H_2} < 0$

Un premier terme correspond à la tension engendrée par la différence de p_{O_2} entre les deux chambres (E_{Nernst}). Cette valeur dépend également de la température et de la nature de l'électrode de référence. Un second terme $R \times I$ correspond à la chute ohmique associée à chacune des deux géométries. La somme de R_s^a et R_s^c correspond à la résistance série mesurée en "2 électrodes" pour la cellule complète. Enfin, le dernier terme correspond à la surtension (η) associée à chacune des deux électrodes.

V.2 Spectroscopie d'impédance complexe

Afin de pouvoir déterminer précisément la surtension associée à chacune des électrodes de travail (η_{O_2} et η_{H_2}), il est nécessaire de connaître précisément la chute ohmique correspondante. Pour cela, des diagrammes d'impédance ont été enregistrés en "3 électrodes".

La figure V.24 montre les diagrammes obtenus en "2 et 3 électrodes" sur une cellule de composition Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, à 750°C, à l'OCV. La somme des diagrammes d'impédance mesurés en "3 électrodes" est également tracée (★) ; cette dernière est obtenue en calculant pour chaque fréquence de mesure la somme vectorielle des coordonnées des points obtenus en "3 électrodes" selon les relations (V.7) et (V.8).

$$Z'_{\text{somme}} = Z'_{\text{O}_2/\text{ref}} + Z'_{\text{H}_2/\text{ref}} \quad (\text{V.7})$$

$$Z''_{\text{somme}} = Z''_{\text{O}_2/\text{ref}} + Z''_{\text{H}_2/\text{ref}} \quad (\text{V.8})$$

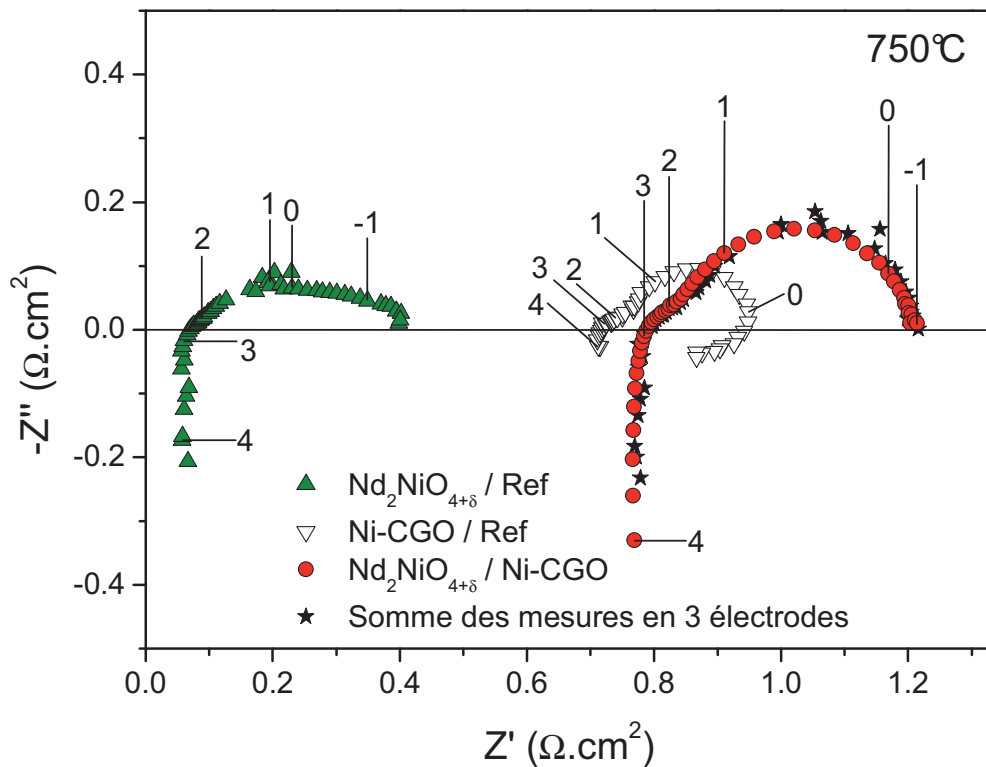


Figure V.24. Diagrammes d'impédance mesurés pour une cellule de composition Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, à 750°C, à l'OCV en "2 électrodes" (●), entre l'électrode à oxygène et la référence (▲) et entre l'électrode à hydrogène et la référence (▽), la chambre de référence étant sous air. Les étoiles représentent la somme des diagrammes mesurés en "3 électrodes". Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Comme pour les courbes de polarisation de la figure V.22, la somme des diagrammes d'impédance mesurés en "3 électrodes" correspond parfaitement à la mesure réalisée en "2 électrodes" entre l'électrode à oxygène et l'électrode à hydrogène. D'une manière générale, cette constatation a été vérifiée quelle que soit la cellule étudiée, à l'OCV ou sous polarisation.

Nous avons noté systématiquement pour les diagrammes mesurés en "3 électrodes", une différence importante en termes de résistances séries (intersection hautes fréquences des diagrammes avec l'axe Z'). En effet, la résistance série mesurée en "2 électrodes" sur la cellule complète n'est pas répartie de façon égale entre les mesures anodique et cathodique en "3 électrodes" : la résistance série cathodique est beaucoup plus importante que celle de la mesure anodique. La répartition R_s^c/R_s^a entre les deux mesures est de l'ordre de 90/10, quelles que soient la cellule étudiée et la température.

Pour la cellule Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (cf. Figure V.24), il a été montré par des mesures en cellule complète que les résistances de contact étaient quasiment nulles (cf. Figure V.12). Les résistances séries mesurées en configurations 2 et 3 électrodes correspondent donc majoritairement à la chute ohmique due à l'électrolyte. La répartition de 90/10 des R_s mesurées en "3 électrodes" indique donc que l'équipotentiel passant au niveau de l'électrode de référence ne traverse pas la cellule au centre de l'électrolyte (à équidistance de l'électrode à oxygène et de l'électrode à hydrogène), mais beaucoup plus près de l'électrode à oxygène (distance estimée à environ 10 μm).

Il est également visible sur la figure V.24 que les diagrammes d'impédance mesurés en "3 électrodes" comportent des distorsions aux basses fréquences. Ceci est particulièrement visible pour la mesure cathodique qui présente une boucle sous l'axe des réels. Sachant que le diagramme d'impédance correspondant à la somme des impédances des deux demi-cellules (électrode à hydrogène/ref et électrode à oxygène/ref) est identique à celui mesuré en cellule complète, cela signifie que la mesure d'impédance réalisée sur la demi-cellule électrode à oxygène/ref est elle aussi perturbée aux basses fréquences ; et de façon symétrique par rapport à la mesure de la demi-cellule cathodique.

De telles perturbations entraînant des boucles sous l'axe des réels ont déjà été mentionnées dans d'autres études [131, 114, 116]. Elles sont dues à une distorsion des lignes de courant souvent causée par l'interaction des deux électrodes de travail entre elles, lorsqu'elles ont des

fréquences de relaxation différentes. Ces perturbations sont d'autant plus prononcées que l'épaisseur de l'électrolyte est faible ce qui est le cas des échantillons étudiés ici (épaisseur de l'ordre de 100 μm).

Afin d'étudier l'influence de la position de l'électrode de référence sur la répartition de la résistance série en "3 électrodes", une cellule comportant deux électrodes de références a été spécialement élaborée. Le positionnement de ces deux électrodes de référence de géométrie annulaire est schématisé à la figure V.25.

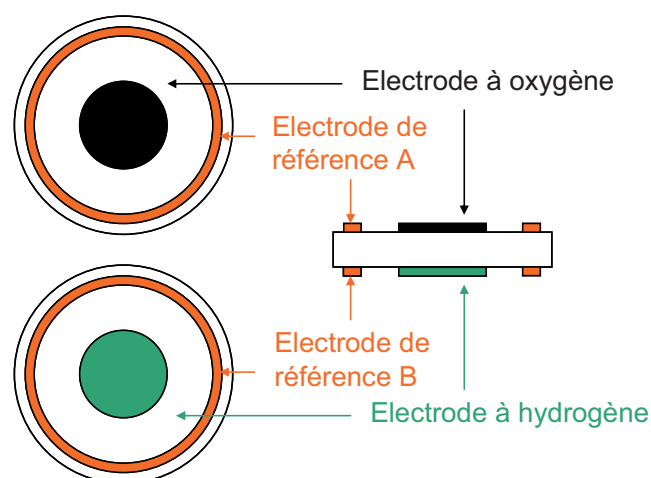


Figure V.25. Schéma décrivant la disposition des électrodes lors d'une mesure avec deux électrodes de référence.

Les deux électrodes de référence sont en présence du même mélange gazeux balayant la 3^{ème} chambre : de l'air.

Les courbes de polarisation mesurées en "3 électrodes" pour l'électrode à oxygène et l'électrode à hydrogène avec chacune des deux électrodes de référence sont données à la figure V.26. Elles ont été obtenues par voltamétrie à balayage, avec une vitesse de 1 mV/s.

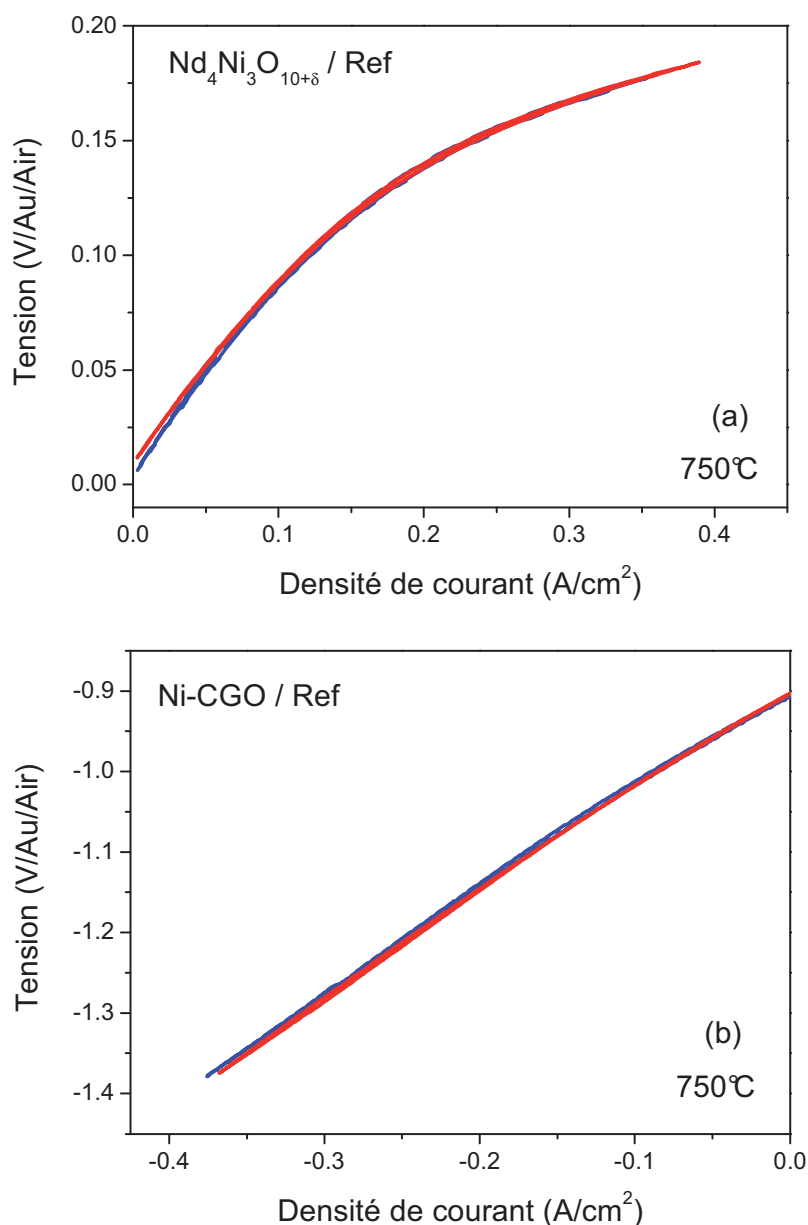


Figure V.26. Courbes de polarisation mesurées en configuration "3 électrodes" pour l'électrode à oxygène (a) et pour l'électrode à hydrogène (b) d'une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, à 750°C, en utilisant la référence A (courbes bleues) ou B (courbes rouges) (cf. Figure V.25), la 3^{ème} chambre étant sous air.

La figure V.27 présente les diagrammes d'impédance mesurés en "3 électrodes" pour l'électrode à oxygène et l'électrode à hydrogène avec chacune des deux électrodes de référence.

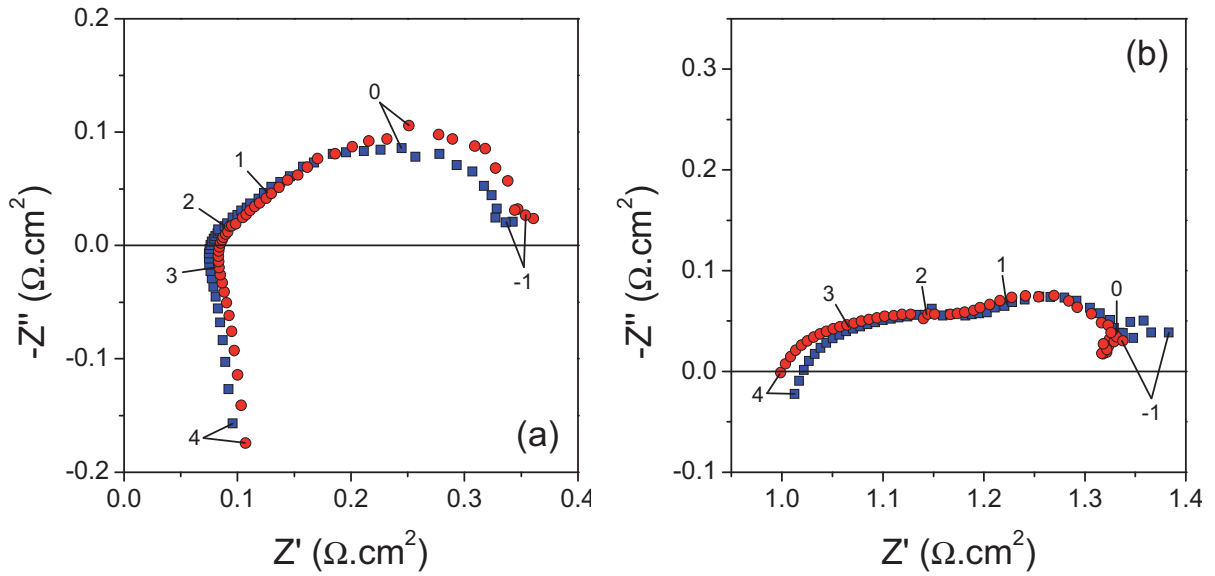


Figure V.27. Diagrammes d'impédance mesurés en configuration "3 électrodes" pour l'électrode à oxygène (a) et l'électrode à hydrogène (b) d'une cellule de type Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, à 750°C, pour une polarisation de 0,22 A/cm², en utilisant la référence A (■) ou B (●) (cf. Figure V.25), la 3^{ème} chambre étant sous air. Les logarithmes des fréquences sont indiqués.

Que ce soit pour les mesures cathodiques ou anodiques, l'utilisation de l'électrode de référence en position A (côté électrode à oxygène) ou en position B (côté électrode à hydrogène) n'influe pas ou peu sur les résultats obtenus; ceci montre notamment que l'utilisation de l'une ou l'autre des références ne joue pas sur les valeurs des résistances séries mesurées en "3 électrodes". Il est donc possible de schématiser pour cette cellule les lignes d'équipotentiels telles qu'elles sont représentées à la figure V.28.

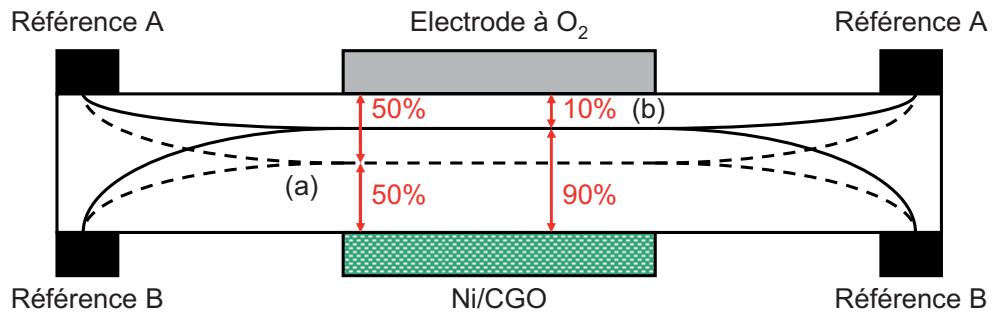


Figure V.28. Schéma des lignes d'équipotential traversant la cellule, dans un cas idéal (a) et en pratique dans cette étude (b).

Connaissant les valeurs des résistances séries mesurées en "3 électrodes" (R_s^a et R_s^c), il est alors possible de déduire des courbes de polarisation les surtensions présentées par chacune des électrodes de travail grâce aux relations (V.5) et (V.6).

Comme cela a été précisé précédemment, la résistance série de la cellule évolue légèrement sous polarisation. Il a donc été nécessaire de mesurer R_s^a et R_s^c pour chacune des polarisations appliquées.

A l'aide de ces mesures, il a été possible de déterminer les différentes contributions composant la tension d'une cellule d'architecture Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sous polarisation (*cf.* Figure V.29). La tension de Nernst est supposée constante sous polarisation. Elle a été déterminée par la mesure de la tension en circuit ouvert. La chute ohmique ($R \times I$) a été calculée à l'aide du courant appliqué et de la résistance série mesurée en cellule complète par spectroscopie d'impédance pour chaque densité de courant étudiée. La non-linéarité de cette contribution en fonction de la densité de courant provient de la diminution de R_s sous polarisation (*cf.* Paragraphe IV.2.b de ce chapitre). Pour chaque densité de courant, la surtension de chacune des électrodes a été calculée à l'aide des relations (V.5) et (V.6). Cette méthode originale a fait l'objet d'une publication [132].

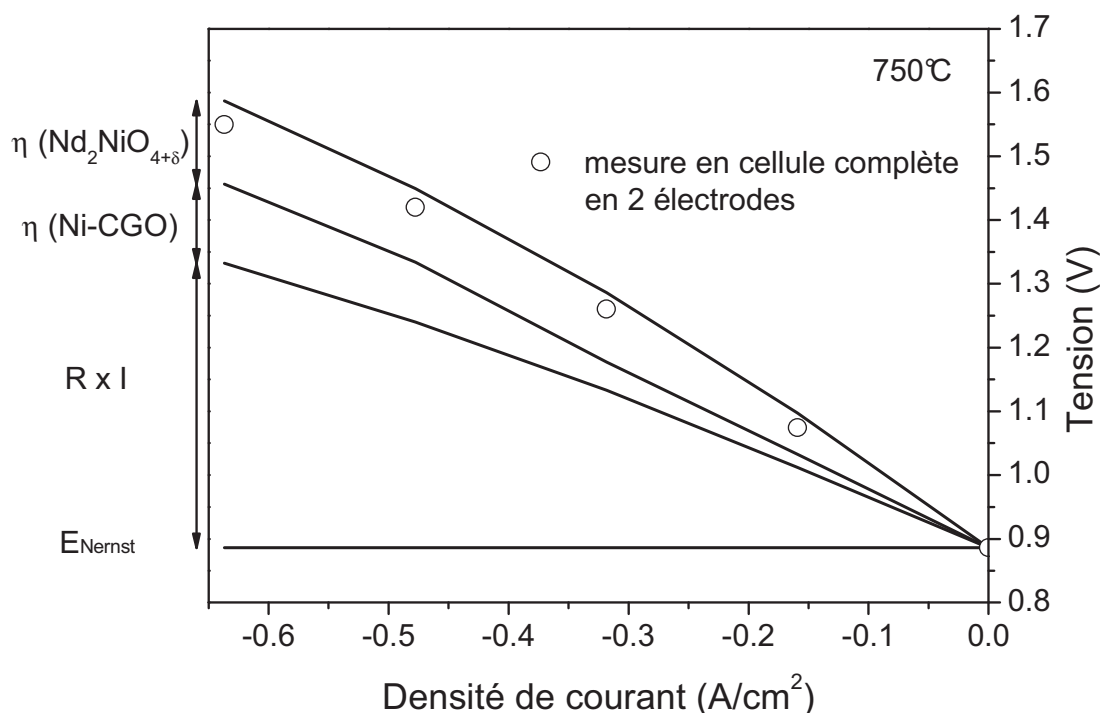


Figure V.29. Courbe de polarisation mesurée pour une cellule Ni-CGO/3YSZ/ $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ à 750°C (O), déconvoluée en chute ohmique ($R \times I$) et en surtensions aux électrodes.

La somme des diverses contributions est en bon accord avec la tension de cellule mesurée en "2 électrodes", également reportée sur cette figure. La différence entre les valeurs mesurées et calculées (de l'ordre de 40 mV pour la plus forte polarisation mesurée, soit environ 6 %) reste faible étant donné le nombre important de paramètres utilisés pour les calculs.

Sur cet exemple, une tension de cellule de 1,3 V mesurée en "2 électrodes" correspond à une densité de courant de 360 mA/cm². A ce point de fonctionnement, les pertes de tension sont composées pour 60 % de chute ohmique, 15 % de surtension cathodique et 25 % de surtension anodique.

De façon plus générale, à l'exception de La₄Ni₃O_{10+δ}, les surtensions anodiques des nouveaux matériaux d'électrode à oxygène sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour le cermet Ni-CGO, pour les trois températures d'étude.

La figure V.30 montre les surtensions calculées de la même façon pour les quatre phases de Ruddlesden-Popper, à une température de 800°C, comparées à l'électrode à oxygène optimisée à base de LSM de la cellule commerciale de référence.

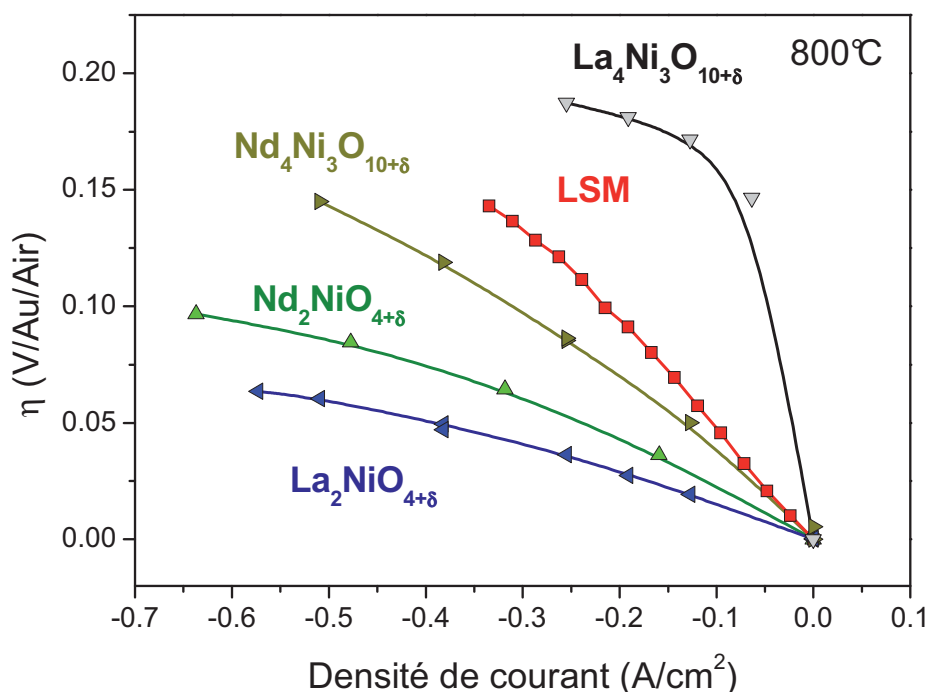


Figure V.30. Surtensions calculées pour les différents matériaux d'électrode à oxygène au sein de cellules complètes sous fonctionnement EHT, à 800°C, sous air.

Sous polarisation anodique, à l'exception de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, les phénomènes d'activation sont relativement peu marqués pour tous les matériaux étudiés. Les surtensions les plus faibles sont obtenues pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Au vu de la figure V.30, il est possible de classer les propriétés électrocatalytiques des matériaux sous polarisation anodique (oxydation de O^{2-}) comme suit :

$$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta} < \text{LSM} < \text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta} < \text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta} < \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$$

Ce classement diffère de celui donné au paragraphe IV.1 de ce chapitre, obtenu à partir des mêmes cellules en 2 électrodes. Notre hypothèse initiale qui consistait à considérer la même contribution pour la demi-cellule (cermet-électrolyte) n'est pas vérifiée, ce qui montre la nécessité d'une analyse plus fine des phénomènes que nous avons pu avoir par l'étude en 3 électrodes, chaque élément de la cellule ayant été parfaitement caractérisé.

Enfin, comme cela a été montré dans des études relatives aux piles SOFC, la microstructure (granulométrie, porosité, *etc.*) des électrodes a une grande influence sur les performances électrochimiques [133]. La qualité des dépôts d'électrode à oxygène n'ayant pas fait l'objet d'études spécifiques, il est donc raisonnable de penser que des densités de courant encore plus importantes pourraient être obtenues avec des électrodes à oxygènes à la microstructure optimisée.

VI. Conclusions

L'étude développée au cours de ce chapitre a montré que l'utilisation des phases sélectionnées de type Ruddlesden-Popper comme électrode à oxygène d'électrolyseur haute température est prometteuse. Les quatre matériaux étudiés : $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{4+\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{4+\delta}$ ont été associés à une demi-cellule composée d'un électrolyte de composition 3YSZ et d'une électrode à hydrogène formée d'un cermet Ni-CGO. Ces cellules ont fonctionné avec succès sous polarisation EHT dans une gamme de température allant de 750 à 850°C.

A la fois en circuit ouvert et sous polarisation, la résistance des cellules étudiées (à l'exception de celle comportant $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{4+\delta}$) est majoritairement due à l'électrolyte. La résistance de polarisation de ces cellules comporte deux contributions dont les fréquences de relaxation ont permis d'attribuer aux réactions d'électrodes et au transfert de charges aux interfaces électrode / électrolyte.

L'utilisation d'une électrode de référence a permis de déterminer la contribution de chacune des deux électrodes de travail à la résistance de polarisation globale de la cellule. Ainsi, il a été montré que les surtensions générées sur $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{4+\delta}$ sont du même ordre de grandeur que celle du cermet Ni-CGO. Les surtensions les plus faibles ont été finalement obtenues pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Les cellules étudiées dans le cadre de ce travail ont permis d'obtenir, pour une tension de travail de 1,3 V, des densités de courant jusqu'à 4,4 fois supérieures à celles obtenues avec une cellule entièrement commerciale de référence composée d'une électrode à oxygène architecturée à base de LSM, à 750°C.

Conclusion

L'objectif principal de ce travail qui a eu lieu dans le cadre d'une collaboration entre le CEA Grenoble et l'ICMCB-CNRS à Bordeaux était la conception et l'étude de matériaux innovants en vue d'une application comme anode (électrode à oxygène) d'électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température (EHT).

Ces travaux, également rattachés pour partie au projet ANR-PANH "SEMI EHT" avaient pour cadre technique l'utilisation d'un électrolyte à base de zircone (3YSZ) et une température d'utilisation comprise entre 600 et 900°C.

Afin de répondre à l'un des problèmes majeurs concernant l'EHT, à savoir la forte surtension générée à l'anode, l'étude a été orientée vers des matériaux dotés de propriétés de conductivité mixte (électronique et ionique). Ainsi, plusieurs structures cristallines ont été examinées, pour lesquelles la conductivité ionique est engendrée par une sous ou bien par une sur-stœchiométrie en oxygène. L'objectif initial était de pouvoir comparer les performances électrochimiques de composés soigneusement sélectionnés : $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, avec $\text{Ln} = \text{La}$ ou Nd , et $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, avec $x = 1$ ou $0,95$ et $y = 0$ (LSF) ou $0,2$ (LSFN). Pour cela, une même voie de synthèse a été mise en œuvre : la synthèse "nitrate-citrate". Les matériaux ont ensuite fait l'objet de plusieurs caractérisations physicochimiques ayant pour but de déterminer l'évolution de leur stœchiométrie en oxygène en fonction de la température (fortement corrélée aux propriétés de conductivité ionique) et leur réactivité chimique vis-à-vis du matériau d'électrolyte, à la fois à la température de fonctionnement de l'électrolyseur, mais également à celle utilisée lors du cycle thermique d'accrochage de l'électrode.

Tout d'abord, des analyses chimiques ainsi que thermogravimétriques (réalisées sous mélange réducteur et sous air) ont permis de confirmer que les composés de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ étaient assez fortement sur-stœchiométriques en oxygène à température ambiante mais aussi à la température d'utilisation, en dépit d'une diminution de δ avec la température. Les deux composés de type $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ont une stœchiométrie en oxygène proche de 10 ($\delta < 0,08$) à température ambiante. En revanche, leur comportement est différent lors du chauffage : comme dans le cas des nickelates précédents, la faible sur-stœchiométrie de $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$

diminue en fonction de la température alors que celle de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ne varie pas de façon significative. Les composés de type LSF et LSFN ont une stœchiométrie constante (comprise entre 2,9 et 3) jusqu'à environ 600°C, qui diminue ensuite assez fortement.

L'étude de la réactivité chimique sur poudres réalisée à partir de mélanges intimes des poudres de matériaux d'anode et d'électrolyte a permis de démontrer qu'à 700°C et pendant 7 jours aucune des électrodes envisagées ne réagit avec 3YSZ. La conclusion est différente pour le traitement à 1100°C de 3 heures, qui simule le cycle de frittage des électrodes sur l'électrolyte. A cette température, tous les composés réagissent avec 3YSZ et des phases connues pour leur caractère isolant électrique sont formées. Ce phénomène est plus marqué pour les composés de type $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$.

Ensuite, les matériaux sélectionnés ont tous été mis en forme de la même manière (broyage des poudres de manière à s'approcher le plus possible d'une même granulométrie, soit environ 1 à 2 μm , même méthode de dépôt et cycle de frittage) dans le but de comparer au mieux leurs propriétés intrinsèques.

Les demi-cellules symétriques ainsi préparées ont été étudiées sur un banc spécifiquement développé à l'ICMCB, permettant la caractérisation électrochimique des matériaux d'électrode dans des conditions de température, de pression partielle d'oxygène (p_{O_2}) et de polarisation les plus proches possibles de celles imposées à une anode d'électrolyseur en fonctionnement.

Grâce à un montage en "3 électrodes" associant mesures d'impédance complexe et courbes de polarisation, l'évolution de la surtension anodique des électrodes en fonction de la densité de courant a été étudiée. Sur la base d'une loi de type Tafel, la densité de courant d'échange a été déterminée en fonction de la température pour chaque composé. Diverses mesures d'impédance complexe ont également permis d'identifier une limitation par la diffusion des gaz au sein des électrodes poreuses (phénomène apparaissant à très basse fréquence, entre 0,1 et 1 Hz).

Une étude spécifique à $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, sous polarisation anodique et cathodique ainsi que sous différentes p_{O_2} a montré que les densités de courant les plus élevées sont obtenues sous forte p_{O_2} et sous polarisation anodique. Les deux résultats sont certainement liés par le fait qu'une polarisation anodique entraîne une production d'oxygène et donc une augmentation de la p_{O_2} locale. L'évolution des propriétés électrocatalytiques de ce matériau permet de conclure qu'il est plus adapté à une utilisation comme anode d'électrolyseur haute température que comme cathode de pile à combustible SOFC.

Les matériaux envisagés au cours de cette étude ont été comparés à un composé de référence, le manganite de lanthane substitué au strontium (LSM), à l'aide de trois caractéristiques représentatives des propriétés électrochimiques : la résistance de polarisation à $i_{dc} = 0$, la densité de courant d'échange et la surtension pour une densité de courant donnée. Il a rapidement été mis en évidence que les composés de type LSF et LSFN n'avaient pas les performances attendues, comparativement aux valeurs données dans la littérature. Ce résultat est partiellement imputable au frittage non satisfaisant des électrodes sur l'électrolyte.

A l'opposé, entre 600 et 800°C les composés $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{(3n+1)+\delta}$, avec $n = 1$ ou 3 et $\text{Ln} = \text{La}$ ou Nd ont permis d'obtenir des densités de courant bien plus élevées et des résistances de polarisation bien plus faibles que celles mesurées pour LSM dans les mêmes conditions. Ils ont donc été sélectionnés pour une étude en mono-cellules complètes. Cette étude est la première à rapporter des résultats sous polarisation anodique pour les composés $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$. Il est à noter que les problèmes de réactivité chimique mentionnés plus haut ne semblent pas pénaliser le fonctionnement des cellules. Au contraire, les résultats obtenus laissent penser que cette réactivité chimique contribue pour partie à améliorer la qualité des interfaces électrode/électrolyte.

Les matériaux sélectionnés grâce à cette étude préliminaire ont ensuite été déposés sur des demi-cellules commerciales (électrolyte de zircone stabilisée à l'yttrium et cathode de type cermet à base de nickel) pour être étudiés en conditions réelles de fonctionnement EHT, au sein du département LEV au CEA-Grenoble. Ces cellules (à l'exception de celle comportant $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$) ont permis d'obtenir des densités de courant bien supérieures à celles obtenues avec une cellule entièrement commerciale comportant le même électrolyte, la même cathode et mettant en jeu une électrode à oxygène composite optimisée à base de LSM. La cellule comportant $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a permis d'obtenir les densités de courant les plus élevées (jusqu'à $-1,43 \text{ A/cm}^2$, pour une tension de cellule de 1,5 V, à 850°C). Cette étude est également originale.

La modification de la p_{O_2} imposée à l'électrode à oxygène entraîne une évolution des densités de courant, mais ceci uniquement pour des valeurs de tension proches de l'OCV. En fonctionnement EHT, cette dépendance est beaucoup plus faible, en raison de la production d' O_2 qui tend à engendrer la même p_{O_2} , quel que soit le gaz balayant l'électrode à oxygène.

La suite de cette étude a eu pour but de quantifier la contribution de chaque élément de la cellule à la tension globale en fonctionnement. Une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de mettre en évidence que la résistance de polarisation des électrodes pouvait être associée en première approximation à deux contributions principales

auxquelles participent les deux électrodes. Celles-ci, identifiées grâce à leur fréquence de relaxation, correspondent respectivement, à la contribution de transfert de charges entre les électrodes et l'électrolyte (à moyenne fréquence, MF), et aux réactions aux électrodes (à basse fréquence, BF). La contribution MF est constante en fonction de la densité de courant alors que la contribution BF diminue sous polarisation. Sur les gammes de température, de p_{O_2} et de polarisation étudiées, la contribution BF reste néanmoins toujours la plus limitante des deux. Enfin, une étude originale couplant l'utilisation d'une électrode de référence et des mesures par spectroscopie d'impédance a permis de mesurer la contribution spécifique de chacun des éléments constituant ces cellules, et en particulier la surtension associée à l'électrode à oxygène. Nous avons ainsi conclu que l'utilisation de $La_2NiO_{4+\delta}$, $Nd_2NiO_{4+\delta}$ ou $Nd_4Ni_3O_{10+\delta}$ permet d'obtenir des surtensions représentant seulement 15 à 25 % de la chute totale de tension de la cellule, les meilleurs résultats ayant été obtenus pour $La_2NiO_{4+\delta}$.

Outre l'intérêt des nickelates étudiés ici, l'ensemble de ces travaux a également permis de montrer les avantages que présente l'utilisation de matériaux d'anode d'EHT possédant des propriétés de conductivité mixte, comparativement aux matériaux conducteurs purement électroniques, même utilisés sous la forme de composites.

Les perspectives de ce travail peuvent être déclinées selon deux axes principaux :

- optimiser la composition, la microstructure et le mode de dépôt des matériaux de type $Ln_2NiO_{4+\delta}$ afin d'améliorer les densités de courant et les résistances de polarisation de ces électrodes. En effet, les électrodes préparées pour cette étude ont été mises en forme selon des critères déterminés dans le cadre d'études SOFC, or le fonctionnement EHT de ces matériaux nécessite inévitablement une optimisation spécifique.

- étudier la durabilité des performances de ces matériaux lors d'essais de longue durée. Etant donné la mise en évidence d'une réactivité non négligeable des nickelates vis-à-vis de l'électrolyte utilisé (3YSZ), obtenir une bonne durabilité pourrait nécessiter l'utilisation d'une couche intermédiaire afin de minimiser l'apparition de phases isolantes.

Annexe

Dosages par oxydoréduction

La connaissance du degré d'oxydation des différents cations présents dans les composés de cette étude permet de calculer leur stœchiométrie en oxygène. Il s'agit de déterminer ici les rapports $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Ceux-ci peuvent être obtenus par dosages chimiques. A noter qu'en ce qui concerne les phases de type LSFN, le dosage permet d'obtenir uniquement le taux moyen de cations oxydés sans pouvoir discriminer le rapport $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Néanmoins, cette limitation n'est pas gênante pour le calcul de la stœchiométrie en oxygène du matériau.

Le dosage des nickelates a été réalisé par iodométrie alors que pour celui des phases de type LSF et LSFN nous avons choisi la méthode du sel de Mohr (en raison du potentiel d'oxydoréduction élevé du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$).

Dosage iodométrique

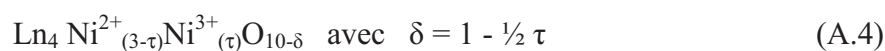
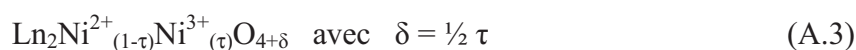
Le dosage iodométrique est un dosage en retour qui se déroule en deux étapes. Après dissolution du composé à doser (solution aqueuse d'acide chlorhydrique 6 N), celui-ci est tout d'abord mis en présence d'un excès d'iodure de potassium. Les ions Ni^{3+} en solution sont alors réduits en Ni^{2+} selon la réaction (A.1) :



L'iode formé lors de cette réaction est ensuite dosée à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium selon la réaction (A.2), en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction : l'amidon.



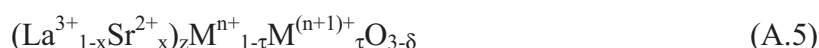
A partir des résultats du dosage, il est possible de déterminer le taux de Ni^{3+} (noté τ) et de le relier à la stœchiométrie des composés selon les relations :



Dosage par la méthode du sel de Mohr

Comme annoncé, dans le cas des ferro - nickelates (couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ et $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$), le dosage ne permet pas de différencier le degré d'oxydation moyen du fer de celui du nickel, on aura donc juste accès au taux moyen de cation oxydé.

Soit n le degré d'oxydation moyen de l'ion non oxydé (Fe^{3+} et Ni^{2+}) dans $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, alors on a $n = 3-y$. D'une façon générale les composés peuvent alors s'écrire :

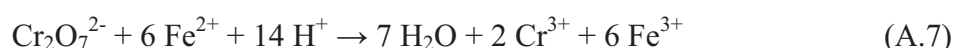


Ce dosage se déroule également en deux étapes :

Le ou les ions oxydés $\text{M}^{(n+1)+}$ sont tout d'abord réduits par du sel de Mohr (Fe^{2+}), ajouté en excès, selon la relation :



Puis l'excès de Fe^{2+} est dosé en retour par le bichromate selon la réaction :



A partir des résultats du dosage, il est possible de déterminer le taux de $\text{M}^{(n+1)+}$ (noté τ) et de le relier à la stœchiométrie des composés selon les relations :

$$\delta = \frac{1}{2} (z(x-3)-n-\tau+6) \quad (\text{A.8})$$

Pour les composés ne comportant pas de nickel, cette relation peut être simplifiée sous la forme :

$$\delta = \frac{1}{2} (z(x-3)-\tau+3) \quad (\text{A.9})$$

Références

- [1] D. A. King. *Science*, **2004**. 303, 176
- [2] C. J. Winter. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**. 34(14, Supplement 1), S1
- [3] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, V. Efthimiou. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2009**. 13(6-7), 1513
- [4] P. Edwards, V. Kuznetsov, W. David, N. Brandon. *Energy Policy*, **2008**. 36(12), 4356
- [5] R. Hammerschlag, P. Mazza. *Energy Policy*, **2005**. 33(16), 2039
- [6] U. Bossel. *Cogeneration and On-Site Power Production*, **2004**. 55
- [7] M. Junker, L. Bedel. *"La filière hydrogène"*. Alpea Hydrogène, **2006**
- [8] European Commission, *European Fuel Cell and Hydrogen Projects*. Office for Official Publications of the European Communities, **2006**
- [9] R. Kothari, D. Buddhi, R. Sawhney. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2008**. 12(2), 553
- [10] J. Holladay, J. Hu, D. King, Y. Wang. *Catalysis Today*, **2009**. 139(4), 244
- [11] R. Clarke, S. Giddey, F. Ciacchi, S. Badwal, B. Paul, J. Andrews. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**. 34(6), 2531
- [12] A. Hauch, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, M. Mogensen. *Journal of Materials Chemistry*, **2008**. 18, 2331
- [13] Les Clefs Du Cea N° 50/51 : *L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie*. CEA, **2005**
- [14] M. W. Chase. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1998**. Monograph 9, 1325
- [15] W. Dönitz, E. Erdle, R. Streicher. *Electrochemical hydrogen technologies Electrochemical production and combustion of hydrogen*, Elsevier, Chapitre 3 High temperature electrochemical technology for hydrogen production and power generation, **1990**. pp. 213–259
- [16] J. S. Herring, J. E. O'Brien, C. M. Stoots, G. Hawkes, J. J. Hartvigsen, M. Shahnam. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**. 32(4), 440
- [17] A. Q. Pham, P. H. Wallman, R. S. Glass. Natural gas-assisted steam electrolyser, Brevet. **2000**
- [18] A. Q. Pham, E. See, D. Lenz, P. Martin, R. Glass. *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, **2002**
- [19] J. Martinez-Frias, A. Q. Pham, M. Aceves. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2003**. 28(5), 483

-
- [20] S. H. Jensen, P. H. Larsen, M. Mogensen. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**. 32(15), 3253
 - [21] C. M. Stoots, J. E. O'Brien, J. S. Herring, P. A. Lessing, G. L. Hawkes, J. J. Hartvigsen. High temperature electrolysis for syngas production, Brevet. **2008**
 - [22] C. Stoots, J. O'Brien, J. Hartvigsen. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**. 34(9), 4208
 - [23] J. O'Brien, M. McKellar, C. Stoots, J. Herring, G. Hawkes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**. 34(9), 4216
 - [24] S. D. Ebbesen, M. Mogensen. *Journal of Power Sources*, **2009**. 193(1), 349
 - [25] R. Elder, R. Allen. *Progress in Nuclear Energy*, **2009**. 51(3), 500
 - [26] E. A. Harvego, M. G. McKellar, J. E. O'Brien, J. S. Herring. *Nuclear Engineering and Design*, **2009**. 239(9), 1571
 - [27] S. Fujiwara, S. Kasai, H. Yamauchi, K. Yamada, S. Makino, K. Matsunaga, M. Yoshino, T. Kameda, T. Ogawa, S. Momma, E. Hoashi. *Progress in Nuclear Energy*, **2008**. 50(2-6), 422
 - [28] Y. Bo, Z. Wenqiang, X. Jingming, C. Jing. *International Journal of Hydrogen Energy*. In Press, Corrected Proof,
 - [29] E. Erdle, W. Donitz, R. Schamm, A. Koch. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1992**. 17(10), 817
 - [30] W. Doenitz, R. Schmidberger, E. Steinheil, R. Streicher. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1980**. 5(1), 55
 - [31] P. Blum, J. C. Viguie. Cell for electrolysis of steam at high temperature, Brevet. **1976**
 - [32] W. Doenitz, R. Schmidberger. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1982**. 7(4), 321
 - [33] G. Dietrich, W. Schäfer, W. Dönitz. *Hydrogen as an energy carrier. International seminar*. 3. Dornier System G.m.b.H., **1983**. 237
 - [34] W. Donitz, E. Erdle. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1985**. 10(5), 291
 - [35] K. Quandt, R. Streicher. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1986**. 11(5), 309
 - [36] E. Fernandez C. *Electrolyse de la vapeur d'eau : caractéristique de la réaction cathodique et conductivités de la zircone stabilisée*. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, **1980**
 - [37] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler. *Advances in Ceramics*, **1981**. 3, 310
 - [38] E. Forest. *Elaboration et étude de matériaux "NIP" pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température*. Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, **1983**
 - [39] E. Schouler, N. Mesbahi, G. Vitter. *Solid State Ionics*, **1983**. 9-10(Part 2), 989
 - [40] N. Wakabayashi, O. Yamamoto. *Solid State Ionics*, **1988**. 28-30(Part 2), 1510
 - [41] E. Schouler, M. Kleitz. *Journal of The Electrochemical Society*, **1987**. 134(5), 1045
 - [42] E. Schouler, M. Kleitz, E. Forest, E. Fernandez, P. Fabry. *Solid State Ionics*, **1981**. 5, 559
 - [43] G. Barbi, C. Mari. *Solid State Ionics*, **1982**. 6(4), 341

-
- [44] G. Barbi, C. Mari. *Solid State Ionics*, **1983**. 9-10(Part 2), 979
 - [45] G. Barbi, C. Mari. *Solid State Ionics*, **1985**. 15(4), 335
 - [46] G. Barbi, C. Mari. *Solid State Ionics*, **1988**. 26(3), 243
 - [47] T. Kobayashi, K. Abe, Y. Ukyo, H. Matsumoto. *Solid State Ionics*, **2001**. 138(3-4), 243
 - [48] H. Matsumoto, M. Okubo, S. Hamajima, K. Katahira, H. Iwahara. *Solid State Ionics*, **2002**. 152-153, 715
 - [49] P. A. Stuart, T. Unno, J. A. Kilner, S. J. Skinner. *Solid State Ionics*, **2008**. 179(21-26), 1120
 - [50] T. Sakai, S. Matsushita, H. Matsumoto, S. Okada, S. Hashimoto, T. Ishihara. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**. 34(1), 56
 - [51] M. Kleitz, F. Petitbon. *Solid State Ionics*, **1996**. 92(1-2), 65
 - [52] A. Ringuedé, J. Fouletier. *Solid State Ionics*, **2001**. 139(3-4), 167
 - [53] J. E. O'Brien, C. M. Stoots, J. S. Herring, P. A. Lessing. *ASME Conference Proceedings*, **2004**. 2474, 219
 - [54] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai. *Solid State Ionics*, **1999**. 121(1-4), 133
 - [55] J. Schefold, A. Brisse, M. Zahid. *Journal of The Electrochemical Society*, **2009**. 156(8), B897
 - [56] A. Lashtabeg, S. Skinner, J. Kilner. *Lucerne Fuel Cell Forum*, **2006**. P0434
 - [57] M. Laguna-Bercero, S. Skinner, J. Kilner. *Journal of Power Sources*, **2009**. 192(1), 126
 - [58] K. Eguchi, T. Hatagishi, H. Arai. *Solid State Ionics*, **1996**. 86-88(Part 2), 1245
 - [59] J. Mawdsley, D. Myers, B. Yildiz, J. D. Carter, R. Kumar, J. Miller. *16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon, France*. **2006**
 - [60] A. Momma, T. Kato, Y. Kaga, S. Nagata. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **1997**. 109, 398
 - [61] J. R. Mawdsley, J. D. Carter, A. J. Kropf, B. Yildiz, V. A. Maroni. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**. 34(9), 4198
 - [62] W. Wang, Y. Huang, S. Jung, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**. 153(11), A2066
 - [63] J. Kong, Y. Zhang, C. Deng, J. Xu. *Journal of Power Sources*, **2009**. 186(2), 485
 - [64] M. Liang, B. Yu, M. Wen, J. Chen, J. Xu, Y. Zhai. *Journal of Power Sources*, **2009**. 190(2), 341
 - [65] H. Uchida, N. Osada, S. Suzuki, M. Watanabe. *Electrochemical Society Proceedings*, **2005**. 7, 1410
 - [66] O. A. Marina, L. R. Pederson, M. C. Williams, G. W. Coffey, K. D. Meinhardt, C. D. Nguyen, E. C. Thomsen. *Journal of The Electrochemical Society*, **2007**. 154(5), B452
 - [67] J. M. Ralph, C. Rossignol, R. Kumar. *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**. 150(11), A1518

-
- [68] S. P. Simner, J. P. Shelton, M. D. Anderson, J. W. Stevenson. *Solid State Ionics*, **2003**. 161(1-2), 11
- [69] M. D. Anderson, J. W. Stevenson, S. P. Simner. *Journal of Power Sources*, **2004**. 129(2), 188
- [70] A. Martínez-Amesti, A. Larrañaga, L. M. Rodríguez-Martínez, A. T. Aguayo, J. L. Pizarro, M. L. Nó, A. Laresgoiti, M. I. Arriortua. *Journal of Power Sources*, **2008**. 185(1), 401
- [71] Y. Bo, Z. Wenqiang, X. Jingming, C. Jing. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**. 33(23), 6873
- [72] A. Hauch, S. Jensen, M. Mogensen. *Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry*, **2005**. 203
- [73] A. Hauch, S. H. Jensen, S. Ramousse, M. Mogensen. *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**. 153(9), A1741
- [74] O. Marina, L. Pederson. *Lucerne Fuel Cell Forum*, **2004**. 388
- [75] S. Jensen, A. Hauch, M. Mogensen. *Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry*, **2005**. 247
- [76] A. Hauch, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, M. Mogensen. *Journal of The Electrochemical Society*, **2008**. 155(11), B1184
- [77] H. S. Hong, U. S. Chae, S. T. Choo, K. S. Lee. *Journal of Power Sources*, **2005**. 149, 84
- [78] M. Liang, B. Yu, M. Wen, J. Chen, J. Xu, Y. Zhai. *International Journal of Hydrogen Energy*. In Press, Corrected Proof,
- [79] H. Uchida, N. Osada, M. Watanabe. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2004**. 7(12), A500
- [80] N. Osada, H. Uchida, M. Watanabe. *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**. 153(5), A816
- [81] X. Yang, J. T. S. Irvine. *Journal of Materials Chemistry*, **2008**. 18, 2349
- [82] D. M. Bastidas, S. Tao, J. T. Irvine. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**. 16, 1603
- [83] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, B. Ballesteros-Pérez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J. T. Irvine, P. Núñez. *Journal of the European Ceramic Society*, **2007**. 27(13-15), 4223
- [84] J. N. Audinot. *Sur de nouveaux oxydes conducteurs mixtes pour cathodes de piles à combustible SOFC*. Thèse, Université Bordeaux 1, **1999**
- [85] J. Dailly. *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour pile à combustible PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell)*. Thèse, Université Bordeaux 1, **2008**
- [86] P. Lacorre. *Journal of Solid State Chemistry*, **1992**. 97(2), 495
- [87] G. Amow, S. Skinner. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2006**. 10(8), 538
- [88] J. M. Bassat, P. Odier, J. P. Loup. *Journal of Solid State Chemistry*, **1994**. 110(1), 124
- [89] P. Stevens, E. Boehm, J. M. Bassat, F. Mauvy, J. C. Grenier. *Matériau oxyde et électrode pour pile à combustible le comprenant*. Brevet, FR2868211, **2005**

-
- [90] P. Stevens, C. Lalanne, J. M. Bassat, F. Mauvy, J. C. Grenier. *Procédé et dispositif d'électrolyse de l'eau comprenant un matériau oxyde d'électrode particulier*. Brevet, FR2872174, **2005**
- [91] J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, V. Sachan. *Phys. Rev. B*, **1995**. 52(5), 3581
- [92] L. Minervini, R. W. Grimes, J. A. Kilner, K. E. Sickafus. *Journal of Materials Chemistry*, **2000**. 10, 2349
- [93] J. M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, M. Pouchard. *Solid State Ionics*, **2004**. 167(3-4), 341
- [94] V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. V. Kovalevsky, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques. *Solid State Ionics*, **2001**. 143(3-4), 337
- [95] W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger, R. Le Toquin. *Solid State Sciences*, **2002**. 4(5), 565
- [96] C. Frayret, A. Villesuzanne, M. Pouchard. *Chemistry of Materials*, **2005**. 17, 6538
- [97] M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, J. A. Kilner, R. J. Chater, S. J. Skinner. *Journal of Materials Chemistry*, **2008**. 18, 416
- [98] E. Boehm. *Les nickelates $A_2MO_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température*. Thèse, Université Bordeaux 1, **2002**
- [99] J. A. Kilner, C. K. M. Shaw. *Solid State Ionics*, **2002**. 154-155, 523
- [100] Z. Zhang, M. Greenblatt. *Journal of Solid State Chemistry*, **1995**. 117(2), 236
- [101] G. Amow, I. J. Davidson. *Electrochemical Society Proceedings*, **2005**. 7, 1745
- [102] G. Amow, I. Davidson, S. Skinner. *Solid State Ionics*, **2006**. 177(13-14), 1205
- [103] M. Deus Carvalho, F. M. A. Costa, I. da Silva Pereira, A. Wattiaux, J. M. Bassat, J. C. Grenier, M. Pouchard. *Journal of Materials Chemistry*, **1997**. 7, 2107
- [104] D. Pérez-Coll, A. Aguadero, M. Escudero, L. Daza. *Journal of Power Sources*, **2009**. 192(1), 2
- [105] M. Laguna Bercero, S. J. Skinner, J. A. Kilner. *proceedings of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, **2008**. A0615
- [106] P. Courty, H. Ajot, C. Marcilly, B. Delmon. *Powder Technology*, **1973**. 7(1), 21
- [107] H. Zhao, F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, S. Fourcade, J. C. Grenier. *Solid State Ionics*, 2008. 179(35-36), **2000**
- [108] A. Wattiaux. *Etude du comportement électrocatalytique relatif au dégagement de l'oxygène des perovskites non-stœchiométriques $La_{1-x}Sr_xFe_{1-z}Co_zO_{3-y}$* . Thèse, Université Bordeaux 1, **1985**
- [109] E. Boehm, J. M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J. C. Grenier, P. Stevens. *Solid State Ionics*, **2005**. 176(37-38), 2717
- [110] C. Lalanne. *Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules*. Thèse, Université Bordeaux 1, **2005**
- [111] G. Hsieh, T. O. Mason, E. J. Garboczi, L. R. Pederson. *Solid State Ionics*, **1997**. 96(3-4), 153
- [112] J. Winkler, P. V. Hendriksen, N. Bonanos, M. Mogensen. *Journal of The Electrochemical Society*, **1998**. 145(4), 1184

-
- [113] S. B. Adler, B. T. Henderson, M. A. Wilson, D. M. Taylor, R. E. Richards. *Solid State Ionics*, **2000**. 134(1-2), 35
 - [114] S. B. Adler. *Journal of The Electrochemical Society*, **2002**. 149(5), E166
 - [115] G. Offer, P. Shearing, J. Golbert, D. Brett, A. Atkinson, N. Brandon. *Electrochimica Acta*, **2008**. 53(26), 7614
 - [116] M. Cimenti, V. I. Birss, J. M. Hill. *Fuel Cells*, **2007**. 7(5), 377
 - [117] M. Cimenti, A. C. Co, V. I. Birss, J. M. Hill. *Fuel Cells*, **2007**. 7(5), 364
 - [118] S. P. Badwal, F. T. Ciacchi, K. M. Giampietro. *Solid State Ionics*, **2005**. 176(1-2), 169
 - [119] M. J. Jorgensen, M. Mogensen. *Journal of The Electrochemical Society*, **2001**. 148(5), A433
 - [120] C. Ferchaud, E. Lastaste, C. Lalanne, R. Decourt, J. M. Bassat, F. Mauvy, J. C. Grenier. *GDR PACTE, Grenoble*. **2008**
 - [121] F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, J. P. Manaud, P. Dordor, J. C. Grenier. *Solid State Ionics*, **2003**. 158(1-2), 17
 - [122] F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, J. C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens. *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**. 153(8), A1547
 - [123] J. C. Grenier, F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, F. Chauveau, J. Mougín, J. Dailly, M. Marrony. *ECS Transactions*, **2009**. 25(2), 2537
 - [124] J. Rutman, I. Riess. *Solid State Ionics*, **2008**. 179(1-6), 108
 - [125] J. Rutman, I. Riess. *Solid State Ionics*, **2008**. 179(21-26), 913
 - [126] T. Kato, A. Momma, Y. Kaga, S. Nagata, Y. Kasuga, M. Kitase. *Solid State Ionics*, **2000**. 132(3-4), 287
 - [127] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**. 33(20), 5375
 - [128] C. Lalanne, G. Prosperi, J. M. Bassat, F. Mauvy, S. Fourcade, P. Stevens, M. Zahid, S. Diethelm, J. Van herle, J. C. Grenier. *Journal of Power Sources*, **2008**. 185(2), 1218
 - [129] M. Escudero, A. Aguadero, J. Alonso, L. Daza. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2007**. 611(1-2), 107
 - [130] R. Barfod, M. Mogensen, T. Klemenso, A. Hagen, Y. L. Liu, P. V. Hendriksen. *Journal of The Electrochemical Society*, **2007**. 154(4), B371
 - [131] B. A. Boukamp. *Solid State Ionics*, **2001**. 143(1), 47
 - [132] F. Chauveau, J. Mougín, J. M. Bassat, F. Mauvy, J. C. Grenier. *Journal of Power Sources*, **2010**. 195(3), 744
 - [133] J. Smith, A. Chen, D. Gostovic, D. Hickey, D. Kunder, K. Duncan, R. DeHoff, K. Jones, E. Wachsman. *Solid State Ionics*, **2009**. 180(1), 90

Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d'électrolyseurs à haute température

Résumé :

L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT) est une voie permettant de produire de l'hydrogène d'une grande pureté et avec un fort rendement, ceci sans émission de CO₂. Un des verrous actuels de cette technologie est la forte surtension associée à la réaction d'oxydation des ions O²⁻ qui se déroule à l'électrode à oxygène (anode). L'objectif de ce travail était de concevoir de nouveaux matériaux d'anode possédant des propriétés de conductivité mixte (*i.e.* électronique et ionique), dans le but d'obtenir des surfaces de réaction plus importantes pour diminuer cette surtension. A cet effet, huit composés appartenant à la série de Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}M_nO_{(3n+1)\pm\delta}$, avec $n = 1, 3$ ou ∞) ont été étudiés : $Ln_2NiO_{4+\delta}$, $Ln_4Ni_3O_{10\pm\delta}$ avec $Ln = La$ ou Nd et $(La_{0,6}Sr_{0,4})_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ avec $x = 1$ ou $0,95$ et $y = 0$ ou $0,2$. Après synthèse et mise en forme, ces matériaux ont fait l'objet de caractérisations physico-chimiques puis électrochimiques en demi-cellules symétriques, sous atmosphère unique, afin de déterminer ceux présentant les meilleures propriétés sous courant nul et sous polarisation anodique. Les oxydes $Ln_2NiO_{4+\delta}$ et $Ln_4Ni_3O_{10\pm\delta}$ avec $Ln = La$ ou Nd ont ainsi été sélectionnés pour être caractérisés de façon plus approfondie en cellules complètes à électrolyte support en conditions EHT (750 - 850°C). Il a ainsi été possible d'obtenir, pour une tension de cellule de 1,3 V une densité de courant de 0,9 A/cm² à 850°C, soit près de deux fois plus qu'avec une cellule identique comportant comme matériau d'anode un composite commercial optimisé à base de LaMnO₃ substitué au strontium.

Mots clés :

Electrolyse de l'eau à haute température (EHT)
Spectroscopie d'impédance électrochimique

Production d'hydrogène
Electrode à oxygène

Matériaux d'anode
Oxydes nickelates

Synthesis and electrochemical characterizations of new materials for high temperature electrolyser anodes

Abstract :

High temperature steam electrolysis (HTSE) is a way to produce hydrogen with a high purity, with noteworthy efficiency and without CO₂ emission. Nowadays, a blocking point concerning this technology is the high overvoltage related to the oxidation of the O²⁻ ions occurring at the oxygen electrode (anode). The aim of this work was to design new anode materials with mixed conducting properties (*i.e.* electronic and ionic), in order to obtain larger reaction areas and to lessen this overvoltage. In this aim, eight compounds belonging to the Ruddlesden-Popper series ($A_{n+1}M_nO_{(3n+1)\pm\delta}$, with $n = 1, 3$ or ∞) were investigated: $Ln_2NiO_{4+\delta}$, $Ln_4Ni_3O_{10\pm\delta}$ with $Ln = La$ or Nd and $(La_{0,6}Sr_{0,4})_xFe_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ with $x = 1$ or 0.95 and $y = 0$ or 0.2 . After synthesis and shaping, these compounds were characterized using physical, chemical and electrochemical analyses in symmetrical half cells, under single atmosphere, in order to determine which ones have the best properties under zero current and under anodic polarization. The $Ln_2NiO_{4+\delta}$ and $Ln_4Ni_3O_{10\pm\delta}$ oxides with $Ln = La$ or Nd were then selected to be more accurately characterized in complete electrolyte supported cells, under HTSE conditions (750 - 850°C). It was then possible to obtain, for a 1.3 V cell voltage, a current density of 0.9 A/cm² at 850°C, which is nearly two times larger than the one obtained with a same cell including a commercial composite material based on strontium substituted LaMnO₃ as anode.

Keywords :

High temperature steam electrolysis (HTSE)
Electrochemical impedance spectroscopy

Hydrogen production
Oxygen electrode

Anode material
Nickelate oxides